VALTION MAATALOUSKOETOIMINNAN JULKAISUJA N:o 29

ÜBER

DIE BODENAZIDITÄT

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES ELEKTROLYTGEHALTES DER BODENAUFSCHLÄMMUNGEN

VON

ARMO TERÄSVUORI

SELOSTUS:

MAAN HAPPAMUUDESTA ERIKOISESTI MAAUUTTEIDEN ELEKTROLYTIPITOISUUTTA SILMÄLLÄPITÄEN

HELSINKI 1930
VALTIONEUVOSTON KIRJAPAINO

Inhaltsverzeichnis.

Vorwort.

Während einer Wiesenuntersuchungsexpedition in Kuusamo, an der ich mich als Privatassistent meines Bruders, des Professors Dr. KAARLO TERÄSVUORI, im Sommer 1925 beteiligte, habe ich eine Anzahl von Reaktionsbestimmungen an den untersuchten Wiesenböden ausgeführt. Da ich bei diesen Bestimmungen $CaCl_2$-Lösung als Aufschlämmungsflüssigkeit benutzte, sind die von mir ermittelten pH-Werte nicht ohne weiteres vergleichbar mit den pH-Werten, die bei Verwendung von reinem Wasser als Aufschlämmungsflüssigkeit erhalten worden wären. Deshalb wollte ich durch besondere Untersuchungen feststellen, um wieviel die von mir benutzte $CaCl_2$-Konzentration den »pH des Bodens» herabsetzt. Die von mir in dieser Absicht im Herbst 1925 angestellten Versuche ergaben Resultate, die zur Fortsetzung dieser Untersuchungen in grösserem Massstabe ermutigten. Aus diesem Grunde machte ich mich im folgenden Sommer daran, die gegenseitigen Beziehungen zwischen dem Elektrolytgehalt und dem pH von Bodenaufschlämmungen im allgemeinen gründlicher zu untersuchen, wobei ich gleichzeitig auch dem Einfluss solcher Umstände wie des Trocknens des Bodens, seiner Aufbewahrung bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden etc. auf die Bodenazidität und den Elektrolytgehalt der Bodenaufschlämmung Beachtung schenkte. Als ich die in letzter Zeit über das Wesen der Bodenazidität veröffentlichten Anschauungen im Lichte der Ergebnisse dieser Untersuchungen prüfte, sah ich mich veranlasst, experimentell zu erforschen, ob sich hinsichtlich der sog. hydrolytischen Bodenazidität eine derartige Regelmässigkeit feststellen lässt, wie die von mir angenommene Theorie voraussetzt, eine Regelmässigkeit, die es ermöglichen würde, nicht nur den »Kalkbedarf» sondern auch die aktuelle Reaktion des Bodens t i t r i m e t r i s c h zu bestimmen. Der experimentelle Teil meiner Untersuchungen zerfällt demnach in zwei Hauptabschnitte, von denen der erstere die elektrometrische, der letztere die titrimetrische Bestimmung der Bodenazidität betrifft. Beiden gemeinsam ist, dass der Elektrolytgehalt der Bodenaufschlämmungen dabei besonders berücksichtigt wurde, was bisher bei Untersuchungen über Bodenazidität im allgemeinen nicht geschehen ist.

Über meine Forschungsergebnisse habe ich eine kurze »vorläufige Mitteilung» in den Nummern 7 und 8 der Zeitschrift »*Maatalous*» vom Jahre 1926 (S. 197 und 227) veröffentlicht und einen verhältnismässig eingehenden Vortrag in der Versammlung der Agrikulturwissenschaftlichen Gesellschaft in Finnland vom 16. III. 1927 gehalten (TERÄSVUORI 1929).

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung für Agrikulturchemie und -physik der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt in Tikkurila ausgeführt. Dem Leiter dieser Abteilung, meinem verehrten Chef und Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. VALMARI, bin ich zu grossem Danke verpflichtet für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir Gelegenheit zur Ausführung meiner Untersuchung geboten, und für das fördernde Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat. Auch Herrn Prof. Dr. ARTHUR RINDELL, meinem ehemaligen hochverehrten Lehrer, möchte ich hier meinen ergebensten Dank für manchen wertvollen Rat aussprechen.

Helsinki, im Januar 1930.

Der Verfasser.

I. Einleitung.

Schon ein paar Jahrzehnte lang hat die Bodenaziditätsfrage die Agrikulturchemiker mehr als vielleicht irgendein anderes Untersuchungsobjekt beschäftigt, und von dem »pH des Bodens» wird schon in verhältnismässig populären Darstellungen gesprochen. Die Bodenazidität ist aber auch ein besonders dankbares Untersuchungsobjekt. Abgesehen davon, dass es sich bei dieser Frage um einen Wachstumsfaktor handelt, der in sehr vielen Fällen geradezu entwicklungshemmend auf die Pflanzen wirken kann, gehört er gleichzeitig zu jenen Wachstumsfaktoren, deren Grösse wir leicht verändern können, und, was vielleicht am meisten zu seiner Beliebtheit beigetragen hat: seine Grösse kann leicht gemessen werden. In den letzten Jahren sind aller Orten Hunderttausende von Bestimmungen der Azidität, des Kalkbedarfs, des Sättigungsgrades etc. des Bodens ausgeführt worden. Gleichzeitig ist die Zahl der bei diesen Untersuchungen angewandten Methoden mächtig angewachsen. Da die Ergebnisse verschiedener Methoden oft beträchtlich von einander abweichen, erhebt sich natürlich die Frage: welche Methode ergibt die richtigen oder möglichst richtigen Resultate? Um diese Frage beantworten zu können, muss man sich klar machen, *was* man zu messen beabsichtigt und was nach dem jeweiligen Verfahren tatsächlich gemessen wird. Dies setzt wiederum voraus, dass man über die Grundbegriffe selbst, wie Bodenazidität, »pH des Bodens», Sättigungsgrad des Bodens etc. im Klaren ist. Gerade daher, dass diese Grundbegriffe so ungenau definiert werden, kommt es ja in erster Linie, dass die Meinungen in der Bodenaziditätsfrage so auseinander gehen.

Ich halte es nicht für notwendig, eine eingehende Erklärung abzugeben hinsichtlich all der Ansichten und Theorien über das Wesen der Bodenazidität, die im Laufe der Zeiten veröffentlicht worden, und all der Methoden, die zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Bodenazidität angewandt worden sind, zumal da in der Literatur schon zahlreiche ausführliche Berichte über diese Dinge zu finden sind. Weiter unten werde ich einen Überblick geben über die Anschauungen, die bezüglich der in Rede stehenden Fragen gegenwärtig herrschen oder in den allerletzten Jahren ge-

herrscht haben, und prüfen, inwieweit diese Auffassungen mit meinen eigenen Versuchsresultaten in Einklang stehen. Im Folgenden behandle ich nur gewisse in der Bodenaziditätsforschung zu berücksichtigende Umstände, deren Kenntnis der experimentelle Teil meiner Untersuchungen voraussetzt. Ausdrücklich möchte ich noch die oben erwähnte Tatsache unterstreichen, dass die Grundbegriffe auf diesem Gebiete noch genauerer Definitionen bedürfen.

Von einer quantitativen Bestimmung der Bodenazidität kann man erst reden, seitdem die vor etwa zwanzig Jahren entwickelten Methoden zur Bestimmung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration einer Lösung bei Bodenaziditätsuntersuchungen zur Anwendung gekommen sind. Indem man einerseits den sog. »pH des Bodens» feststellte und anderseits die Anforderungen der verschiedenen Pflanzenarten hinsichtlich der Reaktion ihrer Wachstumsunterlage ermittelte, — man hat zu diesem Zweck Gefässversuche (Wasser-, Sand- und Bodenkulturversuche), Feldversuche (Kalkungsversuche) und direkte Beobachtungen in der Natur an den Standorten der verschiedenen Pflanzenarten vorgenommen — hat man versucht, Antwort auf die Frage zu bekommen, wie sich ein zu untersuchender Boden hinsichtlich seiner Reaktion für irgendwelche Pflanzen eignet.

Es gibt jedoch eine Anzahl Forscher, die dem »pH des Bodens» keinen grossen Wert als Massstab für die Bodenazidität beilegen, sondern sich zur Charakterisierung der Bodenreaktion anderer Ausdrucksweisen bedienen. Ich denke hierbei an solche Begriffe wie »Austauschazidität», »hydrolytische Azidität» etc.

1. Der Begriff „pH des Bodens''.

Die Reaktion einer Lösung, ihr pH, ist ein klar definierter Begriff. Aber der Boden ist ja keine Lösung. Wenn man die Sache vom Standpunkt der Pflanze aus betrachtet, ist es natürlich, dass man mit »Bodenreaktion» die Reaktion der zwischen den Bodenteilchen befindlichen Wasserlösung, der sog. »Bodenlösung» meint, denn in dieser Lösung befinden sich ja die Pflanzenwurzeln. Da aber die Trennung der Bodenlösung von den festen Bodenbestandteilen grosse praktische Schwierigkeiten bereitet, verwendet man zur Bestimmung der Reaktion des Bodens im allgemeinen eine Aufschlämmung oder einen Auszug, die man erhält, indem man den Boden mit einer grösseren oder kleineren Wassermenge versetzt. Ist der Wert des pH dieser Aufschlämmung gleich demjenigen der unverdünnten Bodenlösung? Die zur Klarstellung dieser Frage vorgenommenen Unter-

suchungen [1]) haben widersprechende Resultate geliefert: In gewissen Fällen ist die Grösse des gemessenen pH nahezu unabhängig von der Menge des Aufschlämmungswassers gewesen, und man hat daraus geschlossen, dass der pH der Bodenaufschlämmung annähernd dem entsprechenden Werte der Bodenlösung gleich sei. In andern Fällen dagegen war der gefundene pH-Wert in beträchtlichem Masse von dem Verhältnis Boden : Wasser abhängig. Nach meiner eigenen Erfahrung und Auffassung gehören alle sauern Böden zu dieser letzteren Gruppe.

Obgleich also der pH einer Bodenaufschlämmung im allgemeinen nicht den pH der Bodenlösung selbst ausdrückt, ist der daraus resultierende Fehler keineswegs sehr gefährlich; denn, da aus praktischen Gründen und in letzter Zeit geradezu nach gemeinsamen Übereinkommen in den verschiedenen Untersuchungsanstalten ungefähr das gleiche Verhältnis Boden : Wasser verwendet wird, lassen sich die erhaltenen pH-Werte wohl unter einander vergleichen.

Dagegen gibt es andere Umstände, die die Resultate in weit höherem Masse beeinflussen können als das oben erwähnte Mischungsverhältnis. So wechselt der erhaltene pH-Wert oft bedeutend je nachdem, ob man zur Messung einen klaren Extrakt verwendet, was geschehen muss, wenn man die Bestimmung kolorimetrisch ausführt, oder aber eine trübe Flüssigkeit, eine Bodensuspension. Ferner hat man bemerkt, dass das Ergebnis hochgradig davon abhängen kann, ob man die Bestimmung mit einer frischen oder einer getrockneten Bodenprobe anstellt, ausserdem davon, wie das Trocknen bewerkstelligt wurde, und sogar davon, wie lange eine Probe lufttrocken aufbewahrt worden ist.

Da der pH einer wässerigen Bodenaufschlämmung so unbestimmt ist, haben manche Forscher empfohlen, statt des Wassers irgendeine Neutralsalzlösung als Aufschlämmungsflüssigkeit zu verwenden. Die Anwendung einer Neutralsalzlösung hat u. a. den Vorzug, dass sich die Aufschlämmung schnell klärt, was bei Benutzung der kolorimetrischen Messungsweise wichtig ist. So wird bei der bekannten Hasenbäumer'schen Methode 1-norm. KCl-Lösung als Aufschlämmungsflüssigkeit verwendet und der pH des so erhaltenen Auszuges mit Methylrot als Indikator gemessen. Aber auch bei elektrometrischen Messungen wird die Verwendung einer Neutralsalzlösung, am häufigsten einer KCl-Lösung, als Aufschlämmungsflüssigkeit empfohlen (Trénel 1924, 1925 und 1927; Joffe und McLean 1926; Lemmermann 1926 u. a.).

---

[1]) Näheres darüber weiter unten (s. S. 35) im Zusammenhang mit der Erläuterung meiner eigenen Experimente.

Die Verwendung von KCl wird verteidigt sowohl damit, dass der pH einer Bodenaufschlämmung in KCl-Lösung viel konstanter und Veränderungen weniger unterworfen ist als in einer wässrigen Aufschlämmung, als auch damit, dass der erstere Wert in manchen Fällen eine viel richtigere Vorstellung darüber gibt, wie sich ein Boden hinsichtlich seiner Reaktion für Pflanzen eignet. So führt z. B. LEMMERMANN (1926, S. 15) folgende Beobachtung an:

»Von zwei Roggenfeldern, auf denen neben Stellen mit normal entwickelten Pflanzen eine Anzahl solcher Stellen vorhanden war, auf denen die Pflanzen sehr schlecht entwickelt waren, wurden Proben von je einer »guten» und einer »schlechten» Stelle entnommen. Die Untersuchung ergab folgendes:» [1])

	Ausschüttelung mit	
	H_2O	KCl
	pH	pH
Feld A. »gute» Stelle	5.8	4.4
» » schlechte »	5.8	3.6
Feld B. »gute» Stelle	5.7	4.2
» » schlechte »	5.7	3.8

Wie ersichtlich, erhielt man bei Verwendung einer wässrigen Aufschlämmung gleiche Werte für die »gute» und die »schlechte» Bodenprobe, bei Verwendung einer KCl-Ausschüttelung dagegen trat deutlich in Erscheinung, dass die »schlechten» Stellen saurer waren als die »guten».

Eine ganze Anzahl ähnlicher Beispiele liesse sich aus der Literatur zusammenstellen und, wie wir sehen werden, kann man sie nunmehr völlig befriedigend erklären.

Da die pH-Werte von Bodenaufschlämmungen, die durch Zusatz von Neutralsalzlösungen gewonnen wurden, fast immer niedriger sind als die pH-Werte der wässrigen Bodenaufschlämmung, werden sie gewöhnlich auch nicht als »pH des Bodens» bezeichnet, sondern man bedient sich derartiger Ausdrücke wie »pH nach Hasenbäumer» oder »pH in KCl-Suspension» oder »pH der KCl-haltigen Suspension» etc.

Während manche Forscher, wie gesagt, die Anwendung von Salzlösungen bei Bestimmung der Bodenazidität empfehlen, verurteilen wiederum andere (O. ARRHENIUS 1926; HISSINK 1926 u. a.) den Gebrauch von Salzlösungen vollständig.

---

[1]) Aus der Tabelle sind die Titrationsergebnisse fortgelassen worden.

In der Sitzung der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft in Groningen i. J. 1926 wurde beschlossen, »dass in erster Reihe pH in Wassersuspension, daneben aber auch in KCl-Suspension bestimmt werden soll». (Verhandlungen d. 2. Komm. d. Int. Bodenk. Ges., Teil B, 1927, S. 61.)

2. Der Begriff „Azidität des Bodens''.

Auch hinsichtlich dieses Begriffes lässt sich eine ziemliche Ungenauigkeit und Uneinigkeit wahrnehmen. Uneinigkeit herrscht sowohl darüber, was unter Bodenazidität zu verstehen sei, wie auch darüber, wie sie gemessen werden soll.

Den modernen Auffassungen über das Wesen der Bodenazidität ist gemeinsam, dass man sie als im Zusammenhang mit der Adsorptionserscheinung stehend betrachtet.

Es ist bekannt, dass, wenn man eine Bodensuspension mit irgendeinem Salz versetzt, ein grösserer oder kleinerer Teil der Kationen dieses hinzugefügten Salzes vom Boden festgehalten wird und eine äquivalente Menge anderer Kationen in Lösung geht. Es findet ein Austausch von Kationen statt. Man nimmt an, dass derartige austauschfähige Kationen auf den Oberflächen der Bodenteilchen, vorzugsweise der Kolloidbestandteile, adsorbiert gewesen sind. Wenn der Boden sauer ist, bestehen die so in Lösung gehenden Kationen zum grösseren oder kleineren Teil aus $H^{\cdot}$-Ionen. Die heutigen Theorien über das Wesen der Bodenazidität weichen in der Hauptsache gerade darin von einander ab, wie der Übertritt dieser $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung zu erklären sei. Nach der einen Auffassung, die u. a. von Hissink, Gedroiz, Wiegner, Odén und Page vertreten wird, sind auch sie auf den Oberflächen der Bodenkolloide adsorbiert gewesen: die Bodenazidität beruht also m. a. W. darauf, dass $H^{\cdot}$-Ionen einen grösseren oder kleineren Teil anderer Kationen von den adsorbierenden Flächen verdrängt haben. Nach der andern Auffassung (Kappen, Trénel u. a.) beruht die Bodenazidität darauf, dass auf die eine oder andere Weise ein grösserer oder kleinerer Teil der adsorbiert gewesenen Kationen aus dem Boden entfernt worden ist, ohne dass $H^{\cdot}$-Ionen an ihre Stelle getreten wären, sodass auf den Oberflächen der Bodenkolloide eine Art Kationenvakuum entstanden ist. (Vgl. z. B. Trénel 1927, S. 22).

Kappen unterscheidet vier verschiedene »Erscheinungsformen» der Bodenazidität: die »hydrolytische Azidität», die »Austauschazidität», die »Neutralsalzzersetzung» und die »aktive Azidität».

Die »hydrolytische Azidität», die äusserst allgemein sowohl bei Mineral- wie auch bei Humusböden vorkommt, offenbart sich dadurch, dass der Boden — oft grosse Mengen — titrierbarer Säure freigibt, wenn man ihn mit der Lösung des Salzes irgendeiner schwachen Säure, z. B. mit Natriumazetat, versetzt. Dies erklärt KAPPEN damit, dass die kolloidalen Bodenbestandteile OH'-Ionen aus der Lösung festhalten, deren Konzentration in der Lösung eines solchen Salzes ja grösser ist als in einer neutralen Lösung. Da einzelne Ionen für sich allein aber nicht adsorbiert werden können, kommt ihre Adsorption zu Stande nur unter Mitnahme einer äquivalenten Menge von Kationen, bei der hier in Frage kommenden Na-Azetatlösung also Na·-Ionen. Hierdurch wird aus der Lösung gleichsam Base entfernt, wodurch die entsprechende Menge Säure frei wird.

Wenn die Bodenazidität genügend gross ist, gelingt es, titrierbare Säure auch dadurch freizumachen, dass man eine »Neutralsalzlösung» zusetzt. Bei Mineralböden beruht dies nach KAPPEN in der Hauptsache »auf dem Austausch der Ionen des auf den Boden zur Einwirkung gebrachten Neutralsalzes gegen Aluminium- und in untergeordnetem Grade auch Eisenionen, die in austauschfähiger Form in den kolloiden Bestandteilen des Bodens enthalten sind» (KAPPEN 1920). Dies ist die sog. »Austauschazidität» des Bodens.

Bei Neutralsalzaufschlämmungen von Humusböden ist der Al-Gehalt im allg. kleiner als derjenige isohydrischer Al-Salzlösungen. Ihre Azidität muss also auf einer andern Ursache beruhen als auf dem Übertritt von Aluminiumionen in die Lösung. KAPPEN nimmt auch an, dass die Azidität der Aufschlämmung in solchen Fällen darauf beruhe, dass manche Bodenkolloide, in erster Linie gewisse Humusbestandteile, Neutralsalze zu zersetzen vermögen, indem sie die Base daraus adsorbieren, sodass die Säure frei wird. Diese »Neutralsalzzersetzung» und die schon vorher erklärte »hydrolytische Azidität» sind also nach KAPPEN »wesensgleich und nur dem Grade nach voneinander verschieden, insofern nämlich, als es bei geringerer Fähigkeit der festen sauren Stoffe, OH-Ionen zu binden, nur zur Zersetzung von an sich schon hydrolytisch spaltbaren Salzen kommt, bei stärkerem Grade der Bindungsfähigkeit für OH-Ionen aber auch eine Säurebildung aus Neutralsalzen eintritt». (KAPPEN und BOLLENBECK 1925, S. 12).

Die »aktive Azidität» des Bodens »äussert sich darin, dass schon beim Ausziehen des Bodens mit Wasser sich die saure Reaktion dem Wasser mitteilt und darin ihrer Stärke nach durch Titration ermittelt werden kann. Diese Form der Azidität ist zurückzuführen auf das Vorhandensein von freien Säuren und von sauren Salzen» (KAPPEN 1920, S. 277).

KAPPENS im Vorhergehenden dargestellte Anschauung hat, besonders in Deutschland, ziemliche Unterstützung gefunden. Es ist auch wahr, dass die Zahlen, die die »Austauschazidität» und die »hydrolytische Azidität» des Bodens angeben, den Boden in manchen Fällen besser charakterisieren können als der sog. »pH des Bodens»; man kann daraus, wie wir weiter unten sehen werden, auch weit mehr herauslesen als bisher im allgemeinen geschehen ist. Aber obwohl diesen verschiedenen Aziditätsformen, die KAPPEN unterscheidet, zweifellos eine praktische Bedeutung zukommen kann, haben sie doch, wie O. ARRHENIUS (1926, S. 3) sagt, »den Überblick über das Problem verwirrt und die Forschung in fehlerhafte Bahnen gelenkt».

Die Annahme, dass die $H^{\cdot}$-Ionen wie andere Kationen vom Boden adsorbiert und gegen andere Kationen wiederum ausgetauscht werden können, vereinfacht die Bodenaziditätsfrage bedeutend. Alle die verschiedenen Aziditätsformen KAPPENS lassen sich als verschiedene Grade derselben Azidität erklären. Je mehr adsorbierte $H^{\cdot}$-Ionen im Vergleich zu andern Kationen der Boden enthält, umso saurer ist er. (Vgl. PAGE 1926, S. 236).

Die Uneinigkeit über das Wesen der Bodenazidität bezieht sich aber keineswegs allein auf das Vorhandensein von adsorbierten $H^{\cdot}$-Ionen in den sauren Böden, sondern auch über die Beschaffenheit der Kräfte, deren Einwirkung man die Adsorption der $H^{\cdot}$-Ionen — ebenso wie diejenige anderer Kationen — auf der Oberfläche der Bodenteilchen zuschreibt, bestehen mehr oder weniger von einander abweichende Auffassungen. Diese Auffassungen werden weiter unten genauer erörtert (s. S. 101—113). Hier mögen nur einige Hauptrichtungen unter ihnen erwähnt werden.

Früher erklärte man, dass die Adsorptionserscheinungen einzig und allein durch physikalische Kräfte, nämlich mechanische Adhäsionskräfte zustande kämen; jetzt dagegen nimmt man an, dass wenigstens die Adsorption der Ionen auf chemischen Kräften beruht. Der Unterschied zwischen einer Adsorption und einer gewöhnlichen chemischen Reaktion besteht nach heutiger Auffassung hauptsächlich darin, dass sich die erstere nur an der Grenzfläche zweier Phasen, nicht aber im Innern derselben abspielt.

Hinsichtlich der Beschaffenheit der chemischen Kräfte, die bei Adsorption der Ionen tätig sind, lassen sich noch zwei grundsätzlich verschiedene Auffassungen unterscheiden.

Nach der einen Auffassung beruht die Anhäufung der Ionen aus der Lösung an der adsorbierenden Oberfläche auf der sog. »Rest-

affinität» der Atome dieser Oberfläche. Nach der andern Auffassung wiederum ist ein Vorgang wie die Adsorption der Kationen auf die Oberfläche von Bodenteilchen eine gewöhnliche Umtauschreaktion, wobei die hinzugefügten Kationen Platz tauschen mit Kationen, die sich in den Oberflächenmolekülen der Bodenteilchen befinden oder sich daraus dissoziiert haben. Dieser letzteren Anschauung nach bedeutet also das Vorhandensein von adsorbiert festgehaltenen H˙-Ionen im Boden, dass die Bodenteilchen freie Säuren enthalten. Diese Säuren sind zum grösseren oder geringeren Teil in H˙-Ionen und Säurerest-Anionen dissoziiert; aber da die letzteren, unlöslich wie sie sind, sich nicht von den Bodenteilchen trennen können, müssen auch die H.-Ionen — ebenso wie die anderen aus Bodenteilchen dissoziierten Kationen — aus elektrostatischen Gründen in der Nähe der Bodenteilchen bleiben.

Michaelis (1922) bezeichnet unlösliche, kolloidale Säuren, deren Oberflächenmoleküle sich in der obenerwähnten Weise dissoziieren können, als »Azidoide». Der Kürze halber bezeichne ich im Folgenden die zuletzt dargestellte Theorie als »Azidoidtheorie» Die Theorien dagegen, welche die Adsorption nur als eine Kondensation an der Oberfläche ansprechen — mag dies nun auf Grund rein physikalischer oder chemischer Kräfte vor sich gehen — bezeichne ich mit dem gemeinsamen Namen »Adsorptionstheorie».

Die Annahme, dass die Bodenazidität von den adsorbierten H˙-Ionen abhängig sei, hat gewisse neue Begriffe und neue Methoden zur quantitativen Bestimmung der Bodenazidität mit sich gebracht. Mögen auch über diese noch ein paar Worte gesagt werden.

Hissink (1927, S. 122) bezeichnet als Sättigungszustand — meistens Sättigungsgrad genannt — des Bodens (=V) die Zahl, die angibt, wieviel Prozent der gesamten im Boden adsorptiv festgehaltenen Kationen (einschliesslich H˙-Ionen), deren Menge mit T bezeichnet wird, Metallkationen (=S) sind. Also $V = \frac{100\ S}{T}$. Dabei werden T und S in Milligrammäquivalenten pro 100 g trocknen Bodens angegeben. T—S bedeutet also die Menge der adsorbierten H˙-Ionen und 100—V den Grad der Ungesättigtheit.

Nach der grossen Beachtung zu schliessen, die den zur Messung dieser Grössen dargelegten Verfahren in den Sitzungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft i. d. J. 1926, 1927 und 1929 zuteil wurde, dürfte die Bestimmung des Sättigungsgrades der Böden in den nächsten Jahren eine grosse Bedeutung bei den Bodenuntersuchungen erlangen.

Zum Schluss noch einige Worte über den von HUDIG eingeführten Begriff »K a l k z u s t a n d» des Bodens. Nach HUDIGS (1926) Ansicht beweisen seine zahlreichen Gefäss- und Feldversuche, dass bei Humus-Sandböden die Grösse der Erträge nicht von der Bodenreaktion sondern von dem sog. »Kalkzustande» abhängt, der ein Mass für die Menge der im Boden vorhandenen nicht gesättigten Säuren darstellt. Er drückt den Kalkzustand eines Humus-Sandbodens aus in kg reinen kohlensauren Kalks pro 1 000 kg Humus. Dass der Kalkzustand des Bodens —10, —20, —30 u. s. w. beträgt, bedeutet, dass 1 000 kg Humus dieses Bodens 10 (bezw. 20, 30 u. s. w.) kg reinen $CaCO_3$ von etwa 0.1 mm Feinheit bei idealer Mischung brauchen würden, um in einer Suspension von 0.7 g Humus pro 50 ccm Wasser neutrale Reaktion zu zeigen. Bei dem Zustand +5, +10, +15 würden pro 1 000 kg Humus 5 (bezw. 10, 15) kg reiner $CaCO_3$ über den Neutralpunkt hinaus zugegen sein. HUDIGS Bestimmungsmethode des Kalkzustandes ist also rein empirisch.

Wie aus obigem Überblick erhellt, werden heutzutage zur Untersuchung des Reaktionszustandes des Bodens mehrere verschiedene Verfahren und zur Bezeichnung desselben mehrere verschiedene Ausdrucksweisen benutzt. Obgleich man einerseits zugeben muss, dass der Reaktionszustand des Bodens besser charakterisiert wird, wenn man bei seiner Untersuchung mehrere sich auf verschiedene Grundsätze stützende Verfahren benutzt, als wenn man z. B. nur den sog. »pH des Bodens» oder nur die »hydrolytische Azidität» oder den »Sättigungsgrad» oder »Kalkzustand» des Bodens bestimmt, wirkt doch anderseits die Fülle der erwähnten Verfahren und Ausdrucksweisen besonders insofern nachteilig, als die Ansichten darüber, welcher Wert und welche Bedeutung einem jeden von ihnen beizumessen ist, noch sehr auseinander gehen. Dieser letzterwähnte Übelstand beruht in der Hauptsache auf unseren mangelhaften Kenntnissen vom Wesen der Bodenazidität. Der Hauptzweck der im Folgenden darzulegenden Untersuchung ist gerade einen Beitrag zur Klarstellung der theoretischen Grundlagen des Problems der Bodenazidität zu liefern.

II. Eigene Untersuchungen über die Abhängigkeit des pH der Bodenaufschlämmungen von ihrem Elektrolytgehalt sowie über den Einfluss gewisser äusserer Faktoren auf die Azidität des Bodens.

A. Der Einfluss von Neutralsalzen auf den pH einer Bodenaufschlämmung.

Wie ich anfangs erwähnte, war der ursprüngliche Zweck meiner Untersuchungen, festzustellen, eine wie grosse Korrektur man den pH-Werten von Aufschlämmungen in $CaCl_2$-Lösungen[1]) hinzufügen müsste, um den pH der wässrigen Bodenaufschlämmung, den sog. »pH des Bodens», zu erhalten.

In der mir zugänglichen Literatur[2]) waren damals (i. J. 1925) noch ziemlich wenig Nachrichten darüber vorhanden, um wieviel die verschiedenartigen und verschieden grossen Salzzusätze den »pH

[1]) Das Verfahren, das ich in Kuusamo bei meiner Untersuchung von Wiesenböden benutzte, war gewissermassen eine Kombination derjenigen von Hasenbäumer und von Wherry (Hasenbäumer 1920; Wherry 1920). Der ersteren war entlehnt, dass der Boden im Reagenzrohr mit einer Neutralsalzlösung geschüttelt wurde, allerdings nicht mit 1-n. KCl-Lösung, sondern mit einer $CaCl_2$-Lösung, deren Konzentration so gewählt war, dass sie möglichst klein aber doch so gross war, dass die Lösung sich schnell klärte. (Die Lösung war meistens 0.03-norm.). Aus dem Wherry'schen Verfahren war übernommen, dass der erhaltene Bodenauszug mit der Pipette in eine Farbenschale aus Porzellan übertragen und ihr pH gemessen wurde mittels Sulfonphtaleinindikatoren nach Clark und Lubs unter Benutzung einer auf Papier gemalten Farbenskala.

[2]) Um die unnütze Wiederholung gleicher Tatsachen zu vermeiden, gebe ich keine eigentliche Literaturübersicht, zumal da die meisten Untersuchungen, welche genau die gleichen Seiten der Bodenaziditätsfrage behandeln wie meine eigenen, erst in allerletzter Zeit veröffentlicht worden sind und mir daher bei meinen Untersuchungen nicht als Ausgangspunkt haben dienen können. Nur im Zusammenhang mit gewissen Spezialfragen, bei der Betrachtung meiner eigenen Resultate, lege ich Bericht ab über anderswo erhaltene Resultate und auf Grund derselben dargelegte Gedanken.

des Bodens»[1]) herabsetzen. Aus den wenigen Untersuchungen, in denen die pH-Werte der wässrigen Bodenaufschlämmungen und der Aufschlämmungen in Salzlösungen mit einander verglichen waren, ging in der Hauptsache nur das hervor, dass der Wert pH im allgemeinen umso niedriger ausfällt, je grösser die Konzentration der Salzlösung ist, und dass die gleiche Salzkonzentration den pH in verschiedenen Fällen nicht gleich stark herabsetzt.

Der Teil meiner Untersuchungen, der das gegenseitige Verhältnis von Elektrolytgehalt und pH einer Bodensuspension behandelt, und den ich der Kürze halber als »Neutralsalzversuche» bezeichne, zerfällt in zwei Abschnitte, die vorbereitenden Versuche, die ich im Herbst 1925 ausführte, und die eigentlichen Versuche, die ich in der zweiten Hälfte des folgenden Jahres anstellte. Die bei diesen Untersuchungen befolgten Verfahren weichen einigermassen von einander ab.

1.. Untersuchungsmethoden.

Alle bei den Versuchen benutzten Bodenproben waren, wenn nichts anderes erwähnt wird, lufttrocken, gemahlen und durch ein 2 mm Sieb gesiebt.

Bei den vorbereitenden Versuchen wurde in jeder Hinsicht das Verfahren befolgt, welches an der hiesigen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt in Gebrauch ist: Es wurden 20 ccm Boden genommen, d. h. es wurde eine solche Bodenmenge abgewogen, die nach einer früher vorgenommenen Volumgewichtsbestimmung 20 ccm füllt, in eine 100 ccm haltende Flasche getan, 80 ccm Wasser bezw. Salzlösung zugesetzt, eine halbe Stunde im Schüttelapparat geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Als Salzlösungen wurden 0.01- und 0.1-norm. $CaCl_2$- sowie 1.0-norm. KCl- (bezw. NaCl-[2])) Lösungen benutzt.

[1]) Der Kürze halber gebrauche ich im Folgenden solche ungenauen Ausdrücke wie z. B.: 1-n. KCl-Lösung setzt den »pH des Bodens» so- und soviel herab. Exakt gesagt müsste es heissen: der pH einer Bodenaufschlämmung, erhalten bei Verwendung einer 1-n. KCl-Lösung als Aufschlämmungsflüssigkeit, ist so- und soviel niedriger als der pH der wässrigen Bodenaufschlämmung. Die Worte »pH des Bodens» setze ich immer in Anführungszeichen, um zu betonen, dass die gewöhnlich als »pH des Bodens» bezeichnete Zahl im allgemeinen nicht den pH der Bodenlösung selbst anzeigt, der meines Erachtens mit dem Begriff »pH des Bodens» gemeint sein müsste.

[2]) Für den Fall, dass diese Untersuchung möglicherweise Anlass geben könnte, den Gebrauch irgendeiner Neutralsalzlösung bei Bestimmung der Bodenazidität zu empfehlen, nahm ich anfänglich auch NaCl. Aber da zu dem in Frage stehenden Zweck ungleich häufiger KCl gebraucht worden ist (die Methoden von Hasenbäumer, Daikuhara und Kappen), ersetzte ich später das NaCl durch KCl.

Das bei den eigentlichen Versuchen (i. J. 1926) angewandte Verfahren wich von dem oben erörterten u. a. darin ab, dass grössere Flaschen (400 ccm), 100 ccm Aufschlämmungsflüssigkeit und eine ganze Stunde Schütteln benutzt wurden. Als Aufschlämmungsflüssigkeit wurden ausser destilliertem Wasser $CaCl_2$-Lösungen in 4 verschiedenen Konzentrationen (0.003-, 0.01-, 0.03- und 0.1-norm.) verwendet. Bei einigen Versuchen wurden überdies noch andere Salze (KCl, K_2SO_4, K-Oxalat u. s. w.) benutzt. Die Bodenmenge richtete sich nach der Bodenbeschaffenheit: von Mineralböden wurden 20 g, von sphagnumfreiem Torf 10 g und von Sphagnumtorf 5 g verwendet. Um den Einfluss des Verhältnisses der Bodenmenge zum Extraktionsmittel auf die Reaktionszahlen zu ermitteln, wurden ausserdem wässrige Aufschlämmungen mit wechselnden Bodenmengen bereitet, sodass auf die gleiche Wassermenge (100 ccm) mehrere (gewöhnlich 4 oder 5) der folgenden Bodenmengen entfielen: 1, 2.5, 5, 10, 20, 40 und 80 g.

Die pH-Bestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt: Wenn die Bodenaufschlämmung über Nacht gestanden hatte, wurde die Flasche kurze Zeit in der Hand geschüttelt, um die Lösung, die sich, zumal bei Gebrauch von stärkeren Salzlösungen, geklärt hatte, trübe zu machen. Von dieser trüben Flüssigkeit wurden dann, wenn sich zunächst die gröberen Bestandteile zu Boden gesetzt hatten, ca 15—20 ccm in ein Reagenzrohr aus Jenaer Glas mit 24 mm Durchmesser gegossen, etwa 40 mg Chinhydron (an der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt hergestellt) zugesetzt, einige Sekunden geschüttelt und der pH auf allgemein bekannte Art potentiometrisch gemessen, d. h. es wurde mittels der Kompensationsmethode die elektromotorische Kraft eines Elementes gemessen, dessen eine Elektrode ein Platinblech in der zu untersuchenden mit Chinhydron gesättigten Lösung bildete, während die andere eine sog. Veibel'sche Elektrode war, d. h. ein Platinblech in einer mit Chinhydron gesättigten, HCl gegenüber 0.01-norm. und KCl gegenüber 0.09-norm. Lösung. Die Messung einer jeden Serie wurde in den vorbereitenden Versuchen erst 15 Min. nach dem Hinzufügen des Chinhydrons begonnen; aber da bemerkt wurde, dass die Elektrode das dem pH der Mischung entsprechende Potential schon in viel kürzerer Zeit erreicht, wurden die späteren Messungen schon ein paar Minuten nach dem Chinhydron-Zusatz begonnen. — Als Nullinstrument wurde ein Kapillar-Elektrometer benutzt und die Spannung mit einem Millivoltmeter gemessen. Da nach jeder Messungsserie der pH in der Lösung der Bezugselektrode bestimmt wurde, indem diese Elektrode mit einer Standard-Azetat-Elektrode zu einer Doppelchinhyd-

ronkette verbunden wurde, so brauchte die vorgenannte Lösung nicht immer jeden Tag erneuert zu werden, wie im allgemeinen angeraten wird (s. z. B. BIILMANN und TOVBORG-JENSEN 1927), sondern dieselbe Lösung taugte mehrere Monate [1]). — Alle pH-Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Bei den eigentlichen Versuchen (i. J. 1926) wurde von allen wässrigen und mit verdünntester $CaCl_2$-Lösung hergestellten Auszügen die elektrische Leitfähigkeit mit Hilfe einer Tauchelektrode bestimmt [2]), deren Widerstandskapazität etwa 0.05 betrug. Diese Widerstandskapazität wurde von Zeit zu Zeit nachgeprüft mit einer 0.01-norm. KCl-Lösung, deren spezifische Leitfähigkeit bei 18° C nach KOHLRAUSCH (1916) einen Wert von $1\,225 \times 10^{-6}$ hat. Anfangs wurden die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit bei 18° C vorgenommen; aber aus praktischen Gründen wurden sie später bei Zimmertemperatur ausgeführt und die erhaltenen Werte auf 18° C reduziert unter der Voraussetzung, dass die elektrische Leitfähigkeit bei einer Temperatursteigerung von 1° um 2.3 % wächst. Wie aus der auf S. 39 dargestellten Tabelle erhellt, weicht der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit der bei gewöhnlichen Bodenauszügen in Frage kommenden Ionen nicht viel von 0.023 ab. In Anbetracht dessen, dass etwa 80 % aller Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit zwischen 17.0°—19.0° und nahezu 90 % zwischen 17.0°—19.5° C vorgenommen wurden, beeinflusst der etwa von der Temperaturkorrektion herrührende Fehler die aus den Resultaten gezogenen Schlussfolgerungen keineswegs störend. Bei allen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden mindestens 2 verschiedene Rheostaten-Widerstände benutzt und das Mittel aus den gefundenen Werten genommen.

Alle Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes ebenso wie das Abwiegen der Bodenproben und das Abmessen der Aufschlämmungsflüssigkeiten habe ich selber ausgeführt.

Zu den vorbereitenden Versuchen wurden über 40 an der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt untersuchte Bodenproben benutzt. Bei ihrer Auswahl wurde solchen der Vorzug gegeben, von denen möglichst viele Bestimmungen gemacht worden waren und welche somit am besten bekannt waren. Aus diesem Grunde wurden zunächst diejenigen Bodenproben ausgewählt, an welchen die elektrometrische Titration zwecks Bestimmung des Kalkungsbedarfes vorgenommen worden war. Infolgedessen waren die sauersten Böden verhältnis-

[1]) Wenn man so verfährt, ist es auch nicht notwendig, die in Rede stehende Lösung besonders sorgfältig herzustellen.

[2]) Hinsichtlich der Einzelheiten des Verfahrens sei auf VALMARI und EUROPAEUS (1917) hingewiesen.

mässig zahlreicher vertreten als die weniger sauern. Zu den eigentlichen Neutralsalzversuchen (i. J. 1926) wurden über 60 Bodenproben benutzt, die ich so zu wählen versuchte, dass möglichst vielerlei Bodenarten vertreten waren.

In den Tabellen I und II (s. S. 184—186) ist ein Verzeichnis aller von mir benutzten Bodenproben aufgeführt nebst gewissen sie charakterisierenden Analysenergebnissen, welche den unveröffentlichten Analysentabellen der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt entnommen sind. Zur Erklärung dieser Zahlen sei folgendes bemerkt:

In der dritten Kolumne der Tabelle I ist in Zahlen mitgeteilt, zu welcher Bodenartklasse jede Probe gehört. Dabei ist die an der Versuchsanstalt übliche Klassifizierung befolgt. Die Zahlen bedeuten: 1 = Sand- oder Feinsandboden, 2 = Lehm- oder Schluffboden, 3 = Tonboden, 4 = humoser Sandboden, 5 = humoser Lehmboden, 6 = humoser Tonboden, 7 = Mullboden, 8 = Niederungsmoortorf (= alle sphagnumfreien Torfe), 9 = Übergangsmoortorf (Torfe, die etwas Sphagnum enthalten), 10 = Sphagnumtorf (= Hochmoortorf). Der Buchstabe *u* nach einer Zahl bedeutet, dass die Probe »Untergrund» ist. Der Buchstabe *l* bedeutet einen durch Vermischung mit Lehm verbesserten Torfboden, *s* bezeichnet einen ebensolchen mit Sand verbessert.

Die in der vierten Kolumne (H_2O %) befindlichen Zahlen geben an, wieviel Prozent lufttrockener Boden an Gewicht verliert, wenn er 5 Stunden im Trockenschrank bei 105—110°C gehalten wird. Die in der fünften Kolumne (Glühverlust) befindlichen Zahlen geben an, um wieviel Prozent ein auf diese Art getrockneter Boden beim Brennen und Glühen leichter wird. Das Volumgewicht des Bodens (6. Kolumne) ist bestimmt worden als der zwanzigste Teil des Gewichtes von 20 ccm mässig fein gemahlenem [1]) und mässig dicht gepacktem lufttrockenen Boden. Die so gemessene Bodenmenge von 20 ccm wurde ½ Std. mit 80 ccm H_2O ausgeschüttelt, und am folgenden Tage wurde das elektrische Leitvermögen und der pH der Aufschlämmung in der auf S. 18 geschilderten Weise gemessen. Die zuletzt erwähnte Zahl ist auf Tabelle I in der 8. Kolumne angegeben. Da die Zahlen, welche die elektrische Leitfähigkeit anzeigen, als solche verhältnismässig unübersichtlich sind, ist berechnet worden, wieviel mg $CaCl_2$ ein Liter Bodenauf-

---

[1]) Das Mahlen ist bewerkstelligt dadurch dass der Boden auf einer Pappunterlage mit einem glattköpfigen Holzklotz gestossen wurde.

schlämmung enthalten würde, wenn ihr gesamter Elektrolytgehalt aus $CaCl_2$ [1]) bestände. Diese Zahlen sind dargestellt in der siebenten Kolumne (Elektrolyte in mg/l Lösung).

In den meisten von mir verwandten Bodenproben ist auch der Gehalt an in 0.2-norm. HCl löslichem K_2O, CaO und P_2O_5 bestimmt worden; aber ich halte es nicht für notwendig, diese Analysenzahlen anzuführen. Statt dessen sind in der 9. und 10. Kolumne Zahlen angegeben, aus denen man ungefähr berechnen kann, wieviel der durch Behandlung des Bodens mit der 10-fachen Menge 0.2-norm. HCl gewonnene Bodenauszug an Fe und Al zusammen und wieviel er an Alkalien und Erdalkalien zusammen enthält. Diese Zahlen verlangen eine etwas eingehendere Besprechung.

Wenn der Boden mit verdünnter Säurelösung extrahiert wird, neutralisieren die im Boden befindlichen Salze schwächerer Säuren — die Humate, Silikate, Karbonate — einen grösseren oder kleineren Teil der Extraktionssäure, d. h. $H^{\cdot}$-Ionen der Lösung werden durch äquivalenten Mengen anderer Kationen — hauptsächlich $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$ — ersetzt. Durch Titration lässt sich bestimmen, wieviel Säure der Boden hierdurch neutralisiert hat oder also wieviel äquivalente Ca, Mg, Na und K aus dem Boden in Lösung gegangen sind. Hierbei ist zu beachten, dass der pH der Lösung, wenn die Extraktionssäure beim Titrieren neutralisiert worden ist, nicht sofort auf den Neutralpunkt (7.0) steigt, sondern noch Lauge zur Ausfällung der aus dem Boden gelösten Fe und Al verbraucht wird. Wenn man als Extraktionssäure z. B. HCl benutzt hat, kann man diese als nahezu vollständig neutralisiert betrachten, wenn der pH auf 3.0 gestiegen ist. Um diesen Punkt anzuzeigen, kann man z. B. *Thymolblau* verwenden. Die nachher zugesetzte Lauge dient zunächst dazu, $Fe(OH)_3$ zu bilden. Wenn der pH auf ca 6.0 gestiegen ist, was man mit *Methylrot* leicht feststellen kann, ist auch beinahe alles Al ausgefällt. Um den pH auf etwa 8.5 zu erhöhen (angezeigt durch die Rotfärbung von Phenolphatalein), braucht man noch ein wenig Lauge (gewöhnlich 0.5—1.0 ccm 0.1-norm. Lauge pro 10 ccm Extrakt). Sie dient jedenfalls teilweise zur Neutralisierung organischer Säuren, denn wenn man den geglühten Boden mit Säure extrahiert, wird dies Titrationsintervall (pH 6.0—8.5) im allgemeinen und besonders bei Torfböden kleiner. Die Zahlen in der neunten Kolumne der Tabelle I bedeuten, wieviel ccm 0.1-norm. KOH nötig sind, um 10 ccm Bodenextrakt bis auf pH ca 3 zu bringen — oder, wenn die Lösung schon früher anfängt, trübe zu werden, bis zum Beginn dieser Trübung zu neutralisieren. Diese Zahlen geben also die restliche HCl-Menge an. Die in der zehnten Kolumne befindlichen Zahlen bedeuten, wieviel ccm 0.1-norm. KOH nötig sind, um 10 ccm Bodenextrakt bis pH 6 zu neutralisieren. Die Differenz der in diesen beiden Kolumnen befindlichen Zahlen gibt also an, wieviel Lauge in dem pH-Intervall 3—6, verbraucht wird, d. h. zur Ausfällung des Fe und Al, die aus 1 g Boden in Lösung gegangen sind. Durch Subtraktion der in der 10. Kolumne enthaltenen Zahl von 20

[1]) Aus welchem Grunde hierbei gerade $CaCl_2$ als Vergleichsunterlage herangezogen wurde, wird weiter unten erklärt (s. S. 39).

erfährt man, wieviel Äquivalente von Alkalien und Erdalkalien der Bodenauszug über die Menge hinaus enthält, die sich schon in reinem Wasser [1]) löst. Wenn z. B. in der zehnten Kolumne die Zahl 18.0 steht, so bedeutet dies, dass aus 1 g Boden zusammen $0.1 \times (20.0-18.0) = 0.2$ mg-Äquivalente Alkali- und Erdalkali-Kationen in Lösung gegangen sind. Falls dies alles Kalzium wäre, würde es bedeuten, dass aus dem Boden $0.2 \times 28 = 5.6$ ‰ CaO gelöst wäre. Vorläufig sind in allen den (bis zu Beginn des Jahres 1928 beinahe 600 Bodenproben umfassenden) Fällen, wo wir die Resultate dieses von mir entwickelten Titrationsverfahrens mit denjenigen der direkten Analysen verglichen haben, diese Resultate immerhin soweit übereinstimmend gewesen, dass der sich aus der Analyse ergebende CaO-Gehalt immer ein wenig niedriger gewesen ist als der aus dem Titrationsergebnis berechnete grösstmögliche CaO-Gehalt und im allgemeinen umso grösser, je grösser dieser letzterwähnte ist.

2. Vorbereitende Neutralsalzversuche.

Die Ergebnisse der vorbereitenden Experimente sind in Tabelle III dargestellt (s. S.187). Die in der zweiten Kolumne (a) der Tabelle befindlichen Zahlen bedeuten den für die in Frage stehenden Bodenproben an der Versuchsanstalt früher erhaltenen pH-Wert. Wie man sieht, stimmen die von mir ermittelten Werte (Kolumne b) im allgemeinen ganz gut mit ihnen überein. In 18 Fällen war der von mir erhaltene pH-Wert grösser, in 23 Fällen kleiner als der Wert, den die frühere Bestimmung ergeben hatte. In den meisten Fällen ist der Unterschied ganz klein: nur in 6 Fällen von 41 ist er grösser als 0.15. Diese Bestimmungen stützen also jedenfalls nicht die Wahrnehmung gewisser Forscher (z. B. KNICKMANN 1925, S. 40—55), dass die »aktive Azidität des Bodens» zunimmt, wenn man die Bodenproben lufttrocken aufbewahrt. Im vorliegenden Falle betrug allerdings die Zeit zwischen den pH-Bestimmungen nur 1—3 Monate.

Was den Einfluss von Salzzusätzen auf die pH-Werte betrifft, so erscheint derselbe auf den ersten Blick ziemlich unregelmässig: Die Erniedrigung des pH unter dem Einfluss von 0.01-norm. $CaCl_2$ schwankt zwischen 0.2 und 0.8 und beträgt im Durchschnitt 0.48, und die Herabsetzung unter dem Einfluss von 0.1-norm. $CaCl_2$ wechselt zwischen 0.6 und 1.2 mit einem Mittelwert von 0.87. 1-norm. KCl und NaCl setzten den pH im allg. ein wenig mehr herab als 0.1-norm. $CaCl_2$.

Wenn man die Differenz der gefundenen pH-Werte bei Verwendung von 0.1-norm. und von 0.01-norm. $CaCl_2$-Lösung als Aufschlämmungsflüssigkeit berechnet, so bemerkt man (s. Tab. III.

[1]) Der Elektrolytgehalt der wässrigen Auszüge ist jedoch nur in Ausnahmefällen so gross, dass man ihn zu berücksichtigen brauchte, wenn man auf Grund der Titrationsergebnisse der Säureextrakte berechnet, wieviel Alkalien und Erdalkalien dieser Extrakt enthält.

Kol. 8), dass die Zahlen doch nicht allzu sehr von einander abweichen. In mehr als 50 % aller Fälle beträgt dieser Unterschied zwischen 0.35 und 0.43 und in über $^3/_4$ aller Fälle liegt er zwischen 0.35 und 0.51. Dieser Umstand gab Anlass zu denken, dass die Ursache dazu, dass die Differenzen zwischen den pH-Werten wässriger und $CaCl_2$-Aufschlämmungen bei verschiedenen Bodenproben viel grösseren Schwankungen unterworfen sind als die Differenzen bei Verwendung der genannten verschieden konzentrierten $CaCl_2$-Lösungen, die ist, dass aus den einen Bodenproben mehr Elektrolyte in destilliertem Wasser gelöst werden als aus den andern, und dass in denjenigen Fällen, wo mehr Salze in das Wasser in Lösung gegangen sind, der Zusatz von $CaCl_2$ den pH nicht so viel herabsetzt wie in jenen Fällen, wo weniger Salze in Lösung gegangen sind. Und wenn man die Unterschiede der pH-Werte, die bei Gebrauch von destilliertem Wasser und von $CaCl_2$-Lösung ermittelt wurden, mit den in der siebenten Kolumne der Tabelle I dargestellten Elektrolytgehalten vergleicht, so findet man, dass sich die Sache in grossen Zügen gesehen auch so verhält.

Einen bessern Begriff von den hier berührten Verhältnissen erhält man durch die graphische Darstellung der von den Versuchsergebnissen angezeigten Abhängigkeit des pH von dem Elektrolytgehalt der Lösung. In den auf S. 24 und 25 vorkommenden Abbildungen 1 u. 2 stellt die Ordinate den pH der Lösung oder also $-\log [H^{\cdot}]$ dar und die Abszisse den $\log [^1/_2 Ca^{\cdot\cdot}]$, wobei vorausgesetzt ist erstens, dass die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ der wässrigen Bodenaufschlämmung die gleiche ist wie die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ einer $CaCl_2$-Lösung mit ebenso grosser Leitfähigkeit, zweitens, dass das $CaCl_2$ vollständig dissoziiert ist, drittens, dass sich aus der Lösung keine $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen entfernt haben, und viertens, dass aus dem Boden in $CaCl_2$-Lösung ebensoviel $Ca^{\cdot\cdot}$ gelöst werden wie in destilliertem Wasser. Inwieweit diese Annahmen berechtigt sind, werden wir späterhin erwägen.

Wie man sieht, sind die Kurven abgesehen von wenigen Ausnahmen [1]) beinahe gerade und noch dazu gleichgerichtet. Das zeigt an, dass die Abhängigkeit der $[H^{\cdot}]$ der Bodensuspension vom Elektrolytgehalt der letzteren wenigstens in gewissem Grade regelmässig ist.

In Tabelle III finden sich die durch diese Kurven bildmässig veranschaulichten Zahlen. Die in Kolumne 8 befindlichen Zahlen bedeuten, wie erwähnt, den Unterschied zwischen den bei Verwen-

---

[1]) Zwei dieser abweichenden Kurven, nämlich diejenigen, welche die Bodenproben A 611 und A 714 b darstellen, ersieht man aus Abb. 5.

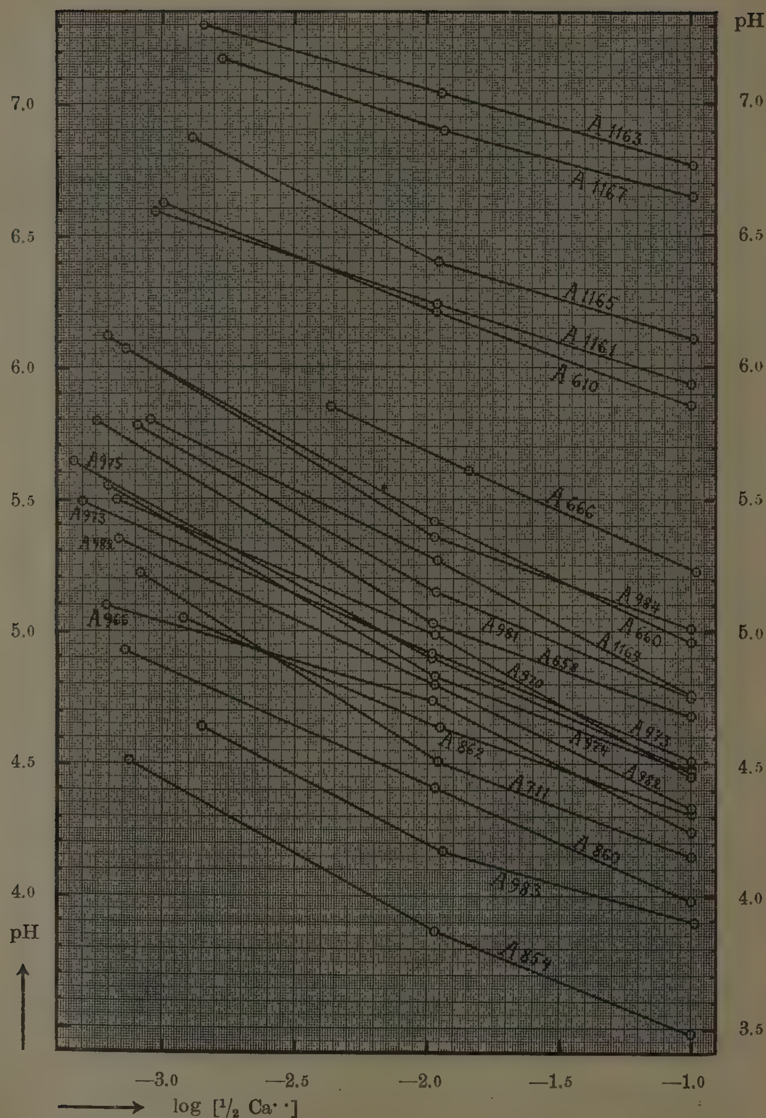


Abb. 1. Abhängigkeit der [H·] einer Bodenaufschlämmung von ihrer Elektrolytenkonzentration.

Abb. 2. Abhängigkeit der [H˙] einer Bodenaufschlämmung von ihrer Elektrolytenkonzentration.

dung von 0.1- und 0.01-norm. $CaCl_2$-Lösung als Aufschlämmungsflüssigkeit ermittelten pH-Werten. Die Zahlen in Kol. 9 geben an, um wieviel der pH herabgeht, wenn die [Ca˙˙] [1]) zwischen 0.01- und

[1]) [Ca˙˙] ist berechnet unter den oben dargestellten Voraussetzungen.

0.1-norm. auf das 10-fache anwächst, und die Zahlen in Kol. 10 bedeuten das gleiche für das Intervall zwischen 0.001- und 0.01-norm. Sie wurden erhalten durch geradlinige Fortsetzung der Kurven nach Bedarf, bis sie die im Punkt $x = -2$ (resp. $x = -3$) aufgerichtete Ordinate schneiden.

Aus der Tabelle geht hervor, dass die beim Anwachsen der [$Ca^{\cdot\cdot}$] auf das 10-fache im Konzentrationsintervall zwischen 0.001- und 0.01-norm. eintretende Herabsetzung des pH durchschnittlich 0.46 ist und im Intervall von 0.01- bis 0.1-norm. durchschnittlich 0.42 beträgt, also nur um so wenig geringer ist, dass der Winkel zwischen den die Mittelwerte graphisch darstellenden Linien kleiner ist als 2°.

Da KCl und NaCl nur in e i n e r Konzentration, nämlich 1.0-norm., verwendet wurden, kann man auf Grund dieser Versuche noch nicht recht folgern, ob die Abhängigkeit des pH der Bodensuspension von ihrer [$K^{\cdot}$] (resp. [$Na^{\cdot}$]) ebenso regelmässig ist, wie ihre Abhängigkeit von der [$Ca^{\cdot\cdot}$]. Um einen gewissen Begriff über die Verminderung des pH zu bekommen für den Fall einer Steigerung von [$K^{\cdot}$] auf das 10-fache, müsste man pH-Werte unter einander vergleichen, die verschiedenen, aber bekannten $K^{\cdot}$-Konzentrationen in der Lösung entsprechen. In Ermangelung von etwas Besserem können wir den mittels 1.0-norm. KCl erhaltenen pH-Wert mit demjenigen pH-Wert vergleichen, der — nach der betreffenden Kurve — in einer Bodensuspension vorhanden wäre, deren [$Ca^{\cdot\cdot}$] 0.001-norm. betrüge (mit anderen Worten: deren elektrische Leitfähigkeit gleich wäre derjenigen einer 0.001-norm. $CaCl_2$-Lösung). Die Zahlen in Kolumne 11 der Tabelle III bedeuten den Unterschied zwischen diesen beiden pH-Werten. Kolumne 12 bedeutet dasselbe hinsichtlich NaCl.

Diese Zahlen scheinen darzutun, dass die Herabsetzung des pH unter dem Einfluss von KCl und NaCl unregelmässiger erfolgt als durch $CaCl_2$. Gewisse andere, weiter unten zu besprechende Untersuchungen haben in gleicher Richtung gehende Resultate gezeitigt. Es hat den Anschein, als ob in basischen und sehr schwach sauern Böden die Alkalichloride den pH bedeutend weniger herabsetzen als in sauren Böden. Wenn wir annehmen, dass der »pH des Bodens» gleich gross ist in einer 0.001-norm. $CaCl_2$-Lösung und in einer 0.001-norm. KCl-Lösung gemessen, dann geben die Zahlen in Kolumne 11 an, dass beim Anwachsen der [$K^{\cdot}$] einer Bodensuspension auf das 1 000-fache ihr pH ungefähr um eine Einheit herabgeht. In basischen und bei sehr schwach sauern Böden ist die Abnahme geringer. Bezüglich $Na^{\cdot}$ ist der Sachverhalt derselbe.

Ausser dem pH wurde bei diesen vorbereitenden Versuchen in vielen Fällen auch die Austauschazidität (im Sinne von KAPPEN)

der Bodenproben gemessen, m. a. W. es wurde bestimmt, wieviel Lauge verbraucht wurde zur Neutralisation eines klar filtrierten Bodenauszuges (mit Phenolphtalein als Indikator). Weiteres hierüber später.

3. Eigentliche Neutralsalzversuche.

Da die Ergebnisse der oben referierten Untersuchungen meiner Ansicht nach weitere Beachtung verdienten, setzte ich sie, wie erwähnt, in erweitertem Umfang fort. Abgesehen davon, dass ich mehr Punkte auf den Kurven zu bestimmen wünschte, um die Abhängigkeit der $[H^{\cdot}]$ der Bodenaufschlämmungen von deren $[Ca^{\cdot\cdot}]$ zu ermitteln, wollte ich auch untersuchen, ob die mögliche Verschiedenheit der pH-Werte bei Gebrauch verschiedener Mischungsverhältnisse von Boden und Wasser auf dem verschiedenen Elektrolytgehalt der so erhaltenen Aufschlämmungen beruhte. Ausserdem wollte ich erforschen, wie das Trocknen der Bodenproben bei Zimmertemperatur oder bei höherer Temperatur den »pH des Bodens» beeinflusst.

Da ich die elektrische Leitfähigkeit der erhaltenen Bodenaufschlämmungen selber bestimmte, war keinerlei Grund vorhanden, das bei den vorbereitenden Versuchen benutzte Verhältnis zwischen Boden- und Flüssigkeitsmenge weiterhin anzuwenden. Aus dieser Ursache habe ich, wie erwähnt, runde Grammbeträge Boden (5, 10, 20 g) pro 100 ccm Flüssigkeit verwendet.

In Tabelle IV (S. 188—200) sind die Ergebnisse dieser eigentlichen Neutralsalzversuche dargestellt. Zur Erklärung der Tabelle möge Folgendes erwähnt werden:

In der ersten Kolumne befindet sich die Nummer der Probe und — in denjenigen Fällen, wo der Boden auch in frischem Zustande untersucht wurde — eine Angabe darüber, ob die Probe frisch oder lufttrocken war. In der zweiten Kolumne ist angegeben, wieviel Gramm lufttrockener Boden auf 100 ccm Aufschlämmungsflüssigkeit verwendet wurden. Wenn frischer Boden verwendet wurde, wurde eine solche Menge abgewogen, die schätzungsweise 20 (resp. 10 oder 5) g lufttrockenen Bodens enthielt, und soviel Wasser hinzugefügt, dass dessen Gesamt-Volumen 100 ccm betrug, wenn der Wassergehalt des Bodens richtig eingeschätzt war. Der übriggebliebene frische Boden wurde gewogen und zum Trocknen gestellt sowie in lufttrockenem Zustande abermals gewogen. Auf diese Art konnte man erfahren, wieviel lufttrockener Boden und wieviel Wasser bei dem Versuch

genommen waren, und aus diesen Zahlen ist berechnet worden (zweite Kolumne) die Menge von lufttrockenem Boden pro 100 ccm Wasser [1]). Da beabsichtigt war zu erforschen, ob das Trocknen des Bodens den pH und den Elektrolytgehalt beeinflusst, wurden in einigen Fällen (T-Proben) genau die gleichen Mengen lufttrockenen Bodens pro 100 ccm Wasser verwendet wie frischer Boden, auf lufttrockenen umgerechnet, in Anwendung gekommen war. In einigen anderen Fällen (B-Proben) wurde lufttrockener Boden nur in vollen Grammbeträgen angewendet. Aus den betreffenden Kurven ist der jeder beliebigen Bodenmenge entsprechende pH-Wert leicht abzulesen.

In der dritten Kolumne ist die Beschaffenheit der benutzten Aufschlämmungsflüssigkeit verzeichnet, in der vierten Kolumne der erhaltene pH-Wert und in der fünften Kolumne die elektrische Leitfähigkeit. Die in der sechsten Kolumne befindlichen Zahlen bedeuten, wieviel mg $CaCl_2$ im Liter eine Lösung dieses Salzes enthalten soll, um das in der vorhergehenden Kolumne erwähnte Leitvermögen zu besitzen. In der siebenten Kolumne ist die Konzentration einer solchen $CaCl_2$-Lösung in Millinormalität ausgedrückt, in der achten Kolumne der Logarithmus dieser Konzentration. Der Logarithmus der Konzentration der $CaCl_2$-Aufschlämmungen ist berechnet unter der Voraussetzung, dass diese Konzentration gleich der Summe ist der Konzentrationen der wässrigen Aufschlämmung und der $CaCl_2$-Lösung selbst, obgleich aus den Zahlen der siebenten Kolumne hervorgeht, dass dies nicht genau zutrifft.

In Tabelle IV sind des Vergleiches halber auch die Resultate der früher an denselben Bodenproben in der Versuchsanstalt ausgeführten Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit und der pH-Werte aufgenommen. Die dabei verwendeten Bodenmengen, in g/100 ccm Wasser berechnet, sind in der Tabelle mit einem Stern (*) versehen.

4. Abhängigkeit der pH-Werte der Bodenaufschlämmungen von ihrer $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration.

Wir wollen zunächst die nach den oben referierten Versuchen sich ergebende Beziehung zwischen dem pH der Bodenaufschlämmungen und ihrer $[Ca^{\cdot\cdot}]$ betrachten.

[1]) In der zweiten Kolumne der Tabelle XV ist der Wassergehalt der verwendeten frischen Bodenproben durch eine Zahl ausgedrückt, die angibt, wieviel Prozent seines Gewichtes der frische Boden beim Erlangen des lufttrockenen Zustandes verlor.

Aus den Ergebniszahlen geht klar hervor der schon durch die vorbereitenden Versuche erwiesene Umstand, dass ein $CaCl_2$-Zusatz den pH der Bodenaufschlämmung umso mehr herabsetzt, je mehr er relativ den Elektrolytgehalt der Aufschlämmung vergrössert.

Bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse der Versuche erhält man Kurven (s. Abb. 3—6, fortlaufende Linien), die ähnlich wie bei den vorbereitenden Versuchen zum grössten Teil fast geradlinig, am unteren Ende ein wenig konkav nach oben verlaufen, und beinahe gleich gerichtet sind. [1]) Ihre Neigung gegen die x-Achse ist beinahe die gleiche wie diejenige der bei den vorbereitenden Versuchen gefundenen Kurven: Wenn pH und pCa ($= -\log [\frac{1}{2} Ca^{\cdot\cdot}]$) in demselben Massstabe dargestellt sind, beträgt die Tangens des Winkels zwischen den »Kurven» und der x-Achse im Mittel ca —0.48, was bedeutet, dass, wenn die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ einer Bodenaufschlämmung auf das 10-fache ansteigt, ihr pH-Wert um etwa 0.48 sinkt. [2])

Wenn wir mit x die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ einer Bodenaufschlämmung in *Milliäquivalenten pro Liter* bezeichnen und mit pH_0 ihren pH-Wert dann, wenn ihre $[Ca^{\cdot\cdot}]$ = 1-millinorm. (d. h. wenn $x = 1$), kann man das zwischen pH und $[Ca^{\cdot\cdot}]$ einer Bodenaufschlämmung bestehende Verhältnis darstellen durch die Gleichung:

$$pH = pH_0 - a \cdot \log x$$

oder

$$pH = pH_0 - \log x^a,$$

worin $-a$ die Tangens des Winkels zwischen der soeben besprochenen »Kurve» und der x-Achse ist und mithin nach der obigen Darstellung —0.48 beträgt. Wenn $a = 0.50$ wäre, so würde die Gleichung lauten:

[1]) Es ist nicht möglich gewesen, die Kurven sämtlicher Bodenproben aufzuführen. Da in Tabelle IV die Koordinaten aller ermittelten Punkte (4. und 8. Kolumne) dargestellt sind, kann sich der Leser leicht selbst davon überzeugen, dass die fortgelassenen nicht von der allgemeinen Regel abweichen.

[2]) Bei Berechnung dieses Mittelwertes sind die weiter unten erwähnten Proben, die von der allgemeinen Regel abweichende Kurven ergaben, nicht berücksichtigt worden. In über 60 % aller anderen Fälle betrug die Tangens des in Rede stehenden Winkels zwischen —0.45 und —0.52. Damit die T-Proben, von denen die meisten 2—4 Kurven besitzen (frische und trockene, im Herbst und im Sommer entnommene Proben), den Durchschnittswert nicht mit zu starkem Gewicht beeinflussten, ist nicht jede getrennt aufgenommen, sondern es sind nur die Mittelwerte eingesetzt, die sich unter Berücksichtigung der Neigung sämtlicher 4 (resp. 2) Kurven ergeben.

$$pH = pH_0 - \log x^{0.50}$$

oder

$$pH = pH_0 - \log \sqrt{x}$$

und

$$[H^{\cdot}] = [H^{\cdot}]_0 \sqrt{x}$$

Schon in den vorbereitenden Versuchen konnten wir einige Abweichungen von der oben erwähnten Gesetzmässigkeit bemerken und unter den in Tabelle IV dargestellten Ergebnissen gibt es deren mehr. Diese abweichenden Fälle lassen sich in 3 Gruppen teilen:

1. Besonders pufferarme Böden (Proben A 367, A 730, B 460, B 462, B 464 und T 3) ergeben Kurven, deren unteres Ende mit der x-Achse einen beträchtlich kleineren Winkel bildet als das der normalen Kurve (s. Abb. 5).

2. Die Kurven besonders elektrolytreicher Böden (Proben A 439, A 756, A 778, A 865, A 1059 und A 1106) sind steiler als es die allgemeine Regel angibt (s. Abb. 6).

3. Besonders saure Böden (Proben A 814, A 719, A 1094, B 457, B 532 und T 7) ergeben gleichsfalls steilere Kurven als der Regel entspricht.

Wie diese Abweichungen am besten zu erklären sind, dieser Frage wenden wir uns erst dann zu, wenn wir Aufschluss über die Regelmässigkeit selbst gegeben haben.

5. Abhängigkeit der pH-Werte der Bodenaufschlämmungen vom Verhältnis Boden : Wasser.

Wir gehen nun zur Betrachtung der bei Anwendung verschieden grosser Bodenmengen auf die gleiche Aufschlämmungswassermenge gefundenen Ergebnisse.

In den Abb. 3—6 sind mit gestrichelten Linien die Punkte verbunden, welche bei Anwendung verschiedener Verhältnisse zwischen Boden- und Wassermenge gefunden wurden. Wie man sieht, liegen diese Punkte im allg. auf einer beinahe geraden Linie, und der Neigungswinkel dieser Linie mit der x-Achse ist derselbe oder nur ein wenig kleiner als der entspechende Winkel bei den Kurven der $CaCl_2$-Aufschlämmungen. Die auffälligste Abweichung in dieser Beziehung bilden die Bodenproben A 778, A 1274, B 533, T 6 und T 11. Ihnen ist gemeinsam, dass sie $CaCO_3$ enthalten oder wenigstens einen hohen pH-Wert besitzen. Der pH-Wert der wässrigen Aufschläm-

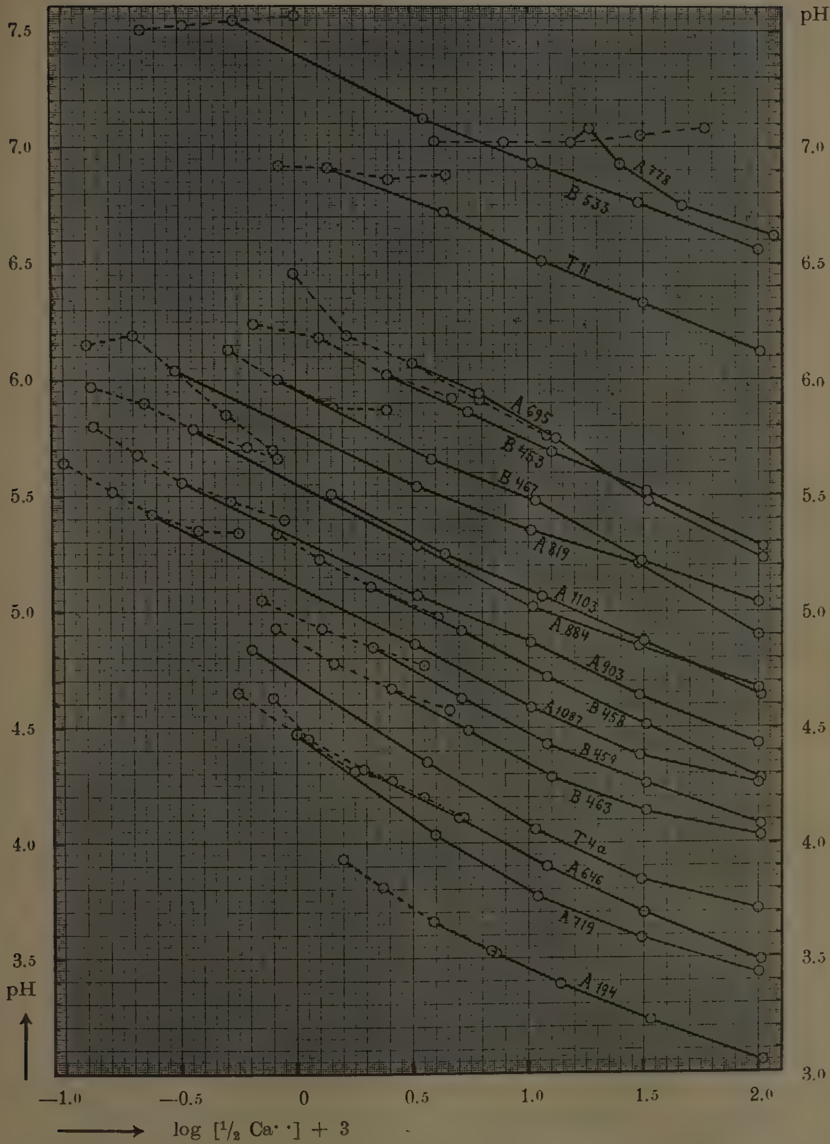


Abb. 3. Abhängigkeit der [H·] einer Bodenaufschlämmung von ihrer Elektrolytenkonzentration.

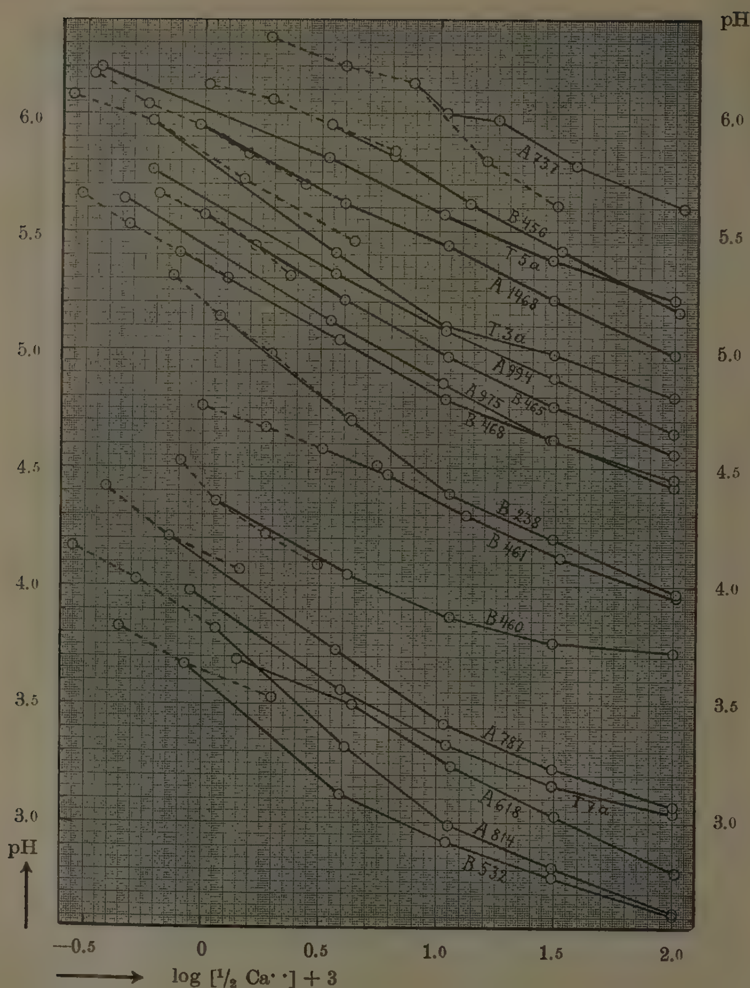


Abb. 4. Abhängigkeit der [H˙] einer Bodenaufschlämmung von ihrer Elektrolytenkonzentration.

mungen jener Böden ist einigermassen unabhängig vom Mischungsverhältnis oder steigt sogar noch mit wachsender Bodenmenge.

Die Fälle, in denen sich die gestrichelte Linie innerhalb der Fehlergrenze mit der fortlaufenden Linie vereinigt, stützen die Auffassung, dass die Verschiedenheit der pH-Werte bei verschiedenen

Mischungsverhältnissen von der Verschiedenheit der Elektrolytenkonzentration herrührt. Aber auch die Fälle, in denen die gestrichelte Linie einen kleineren (spitzen) Winkel mit der x-Achse bildet als die fortlaufende Linie, stehen nicht im Widerspruch zu dieser Auffassung. Sie lassen sich erklären durch die Annahme, dass

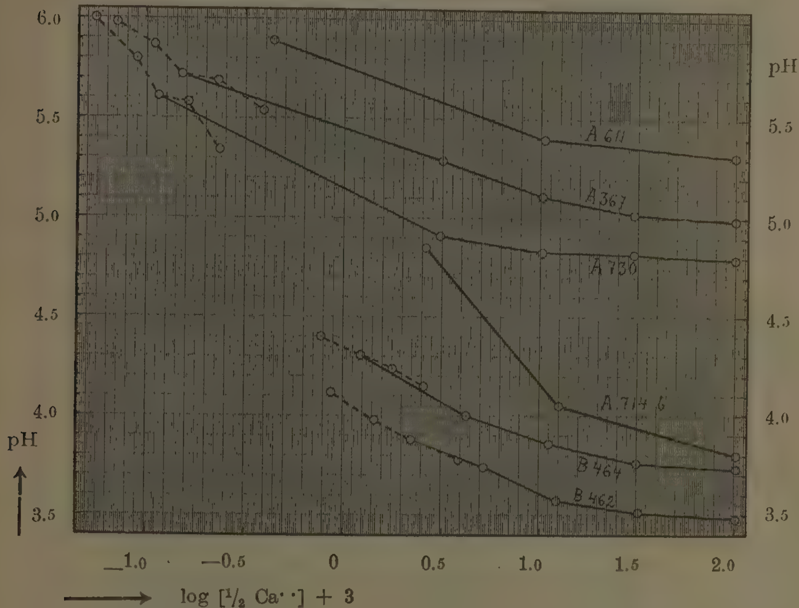


Abb. 5. Abhängigkeit der [H·] einer Bodenaufschlämmung von ihrer Elektrolytenkonzentration. — Pufferarme Böden.

unter den in der wässrigen Aufschlämmung vorkommenden Kationen verhältnismässig viel Na·- und K·-Ionen vorhanden sind, deren Fähigkeit, »den pH herabzusetzen», wie bekannt, bedeutend kleiner ist als diejenige der Ca··-Ionen. Was schliesslich die Fälle anbelangt, in welchen der pH-Wert unabhängig vom Mischungsverhältnis ist oder sogar mit wachsender Bodenmenge steigt, so sind auch diese leicht zu erklären. Da die in Frage stehenden Böden — möglicherweise abgesehen von Probe B 533 — $CaCO_3$ enthalten, so ist ihre wässrige Lösung in bezug auf dieses Salz gesättigt, und ihr pH-Wert hängt hauptsächlich von der Konzentration der CO_3''-Ionen ab. Diese wiederum hängt in gewissem Grade von der Konzentration der übrigen Ionen der Lösung ab. Das Anwachsen der [Ca··] vermindert die [CO_3'']

und setzt damit den pH herab. Die andern, mit $CaCO_3$ heteroionischen Salze dagegen erhöhen dessen Löslichkeit, woraus ein Anwachsen des pH folgt. Dies lässt sich leicht beweisen, indem man $CaCO_3$ in Wasser, in $CaCl_2$-Lösung und z. B. in KCl-Lösung auf-

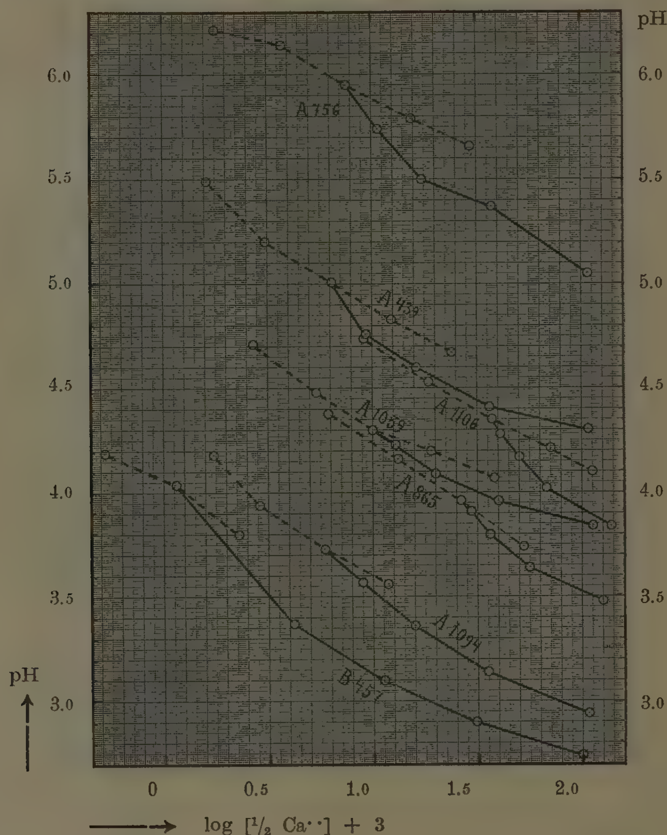


Abb. 6. Abhängigkeit der [H$^\cdot$] einer Bodenaufschlämmäng von ihrer Elektrolytenkonzentration. — Elektrolytreiche bezw. stark saure Böden.

schlämmt und den pH-Wert der erhaltenen Lösungen, wenn auch nur kolorimetrisch mit Phenolphtalein als Indikator, bestimmt: Die wässrige Lösung färbt sich alsdann schwach rosa, die $CaCl_2$-Lösung bleibt ganz farblos, aber die KCl-Lösung wird dunkelrot.

Da die wässrige Aufschlämmung der betreffenden Böden zweifellos neben Ca-Salzen auch andere Salze enthält und zwar, wie die elektrische Leitfähigkeit zeigt, umso reichlicher, je mehr Boden auf die gleiche Wassermenge zur Anwendung kommt, so ist es natürlich, dass der pH mit wachsender Bodenmenge steigen k a n n.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, sind manche Forscher zu dem Ergebnis gekommen, dass der »pH des Bodens» im allg. ziemlich unabhängig ist von dem Verhältnis Boden : Wasser. Derartige Resultate haben z. B. SHARP und HOAGLAND (1916), GILLESPIE und HURST (1918), OLSEN (1923), CHRISTENSEN (1923), BOBKO und DRUSCHININ (1925) und PIERRE (1925) erhalten.

Diese geringe Empfindlichkeit des pH-Wertes wird gewöhnlich (s. z. B. ARHENIUS 1926, S. 91) auf die starke Pufferwirkung des Bodens zurückgeführt. Dies trifft jedoch eigentlich nur für karbonathaltige Böden zu. Bei sauren Böden, bei welchen nach mehreren Forschern, wie JOSEPH und MARTIN (1923), SALTER und MORGAN (1923), CROWTHER (1925), HISSINK und VAN DER SPEK (1926), BAVER (1926), KAPPEN und BELING (1926), CLARK und COLLINS (1927), TERLIKOWSKI (1927), BIILMANN und TOVBORG-JENSEN (1927), ARND und HOFFMANN (1928) und TUORILA (1928), das Verdünnen der Aufschlämmung mit Wasser deren [$H_.$] deutlich verkleinert, wenn auch weniger als das Verdünnen einer Säurelösung, hat diese verhältnismässig geringe Empfindlichkeit des pH-Wertes eigentlich nichts mit der Pufferkraft des Bodens zu tun.

6. Der Elektrolytgehalt wässriger Bodenauszüge im allgemeinen und über den Einfluss von Salzzusätzen auf denselben.

Obgleich der Begriff »Elektrolytgehalt des Bodens» einigermassen unbestimmt ist, insofern als aus derselben Bodenmenge, wie u. a. MITSCHERLICH (1907), GEDROIZ (1926) und SALMINEN (1927) gezeigt haben, umso mehr Elektrolyte in Lösung gehen, mit einer je grösseren Wassermenge der Boden behandelt wird, so kann man doch aus dem Elektrolytgehalt einer wässrigen Bodenaufschlämmung schliessen, ob der Boden v e r h ä l t n i s m ä s s i g reich oder arm an leichtlöslichen Elektrolyten ist. Die aus einer bestimmten Bodenmenge in Lösung gehende Elektrolytmenge hängt nämlich, wie ich bald genauer darlegen werde, nur wenig von der angewandten Wassermenge ab, während dagegen die Elektrolytmengen, die aus verschiedenen Böden in Lösung gehen, in so weiten Grenzen schwanken, dass aus einem Boden über 100 mal soviel Elektrolyte in Lösung gehen können wie aus der gleichen Menge eines anderen Bodens.

In der vorliegenden Untersuchung ist nicht eigentlich der Elektrolytgehalt von Böden sondern von Bodenaufschlämmungen berücksichtigt worden. Dieser Elektrolytgehalt wurde aus der elektrischen Leitfähigkeit der Bodenaufschlämmungen in einer Weise berechnet, über die im Vorgehenden Aufschluss gegeben worden ist. Nun wollen wir prüfen, inwiefern die Annahmen, auf welche sich jene Berechnungen gründen, stichhaltig sind.

Um aus der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung ihren Elektrolytgehalt genau berechnen zu können, sollte man die relativen Konzentrationen der verschiedenen Ionen in derselben kennen. Eine gewisse Vorstellung von dem relativen Anteil der verschiedenen Ionen an der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Bodenaufschlämmungen erhält man, wenn man die Zusammensetzung der Grundwässer (Brunnen- und Quellwässer) studiert.

Ich habe auf Grund der Resultate der mir zugänglich gewesenen einheimischen Grundwasseranalysen die durchschnittlichen Konzentrationen der gewöhnlichsten Ionen in den untersuchten Wasserproben berechnet. Diese Analysen umfassen ca 200 Wasserproben, die in verschiedenen Jahren und zu verschiedenen Jahreszeiten in verschiedenen Teilen Finnlands entnommen sind. Die den grössten Teil derselben — nahezu 170 Proben — betreffenden unveröffentlichten Analysenresultate sind mir freundlichst von dem Bergingenieur Herrn G. A. Aartovaara zur Verfügung gestellt worden, dem ich auch bei dieser Gelegenheit meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte. Die übrigen von mir benutzten Resultate von Wasseranalysen hat G. K. Bergman (1916) veröffentlicht. Die von ihm untersuchten Wasserproben waren Grundwasseransammlungen entnommen, welche von Wasserleitungswerken in Städten und anderen Bevölkerungszentren benutzt werden.

Da es nicht angängig ist, Mittelwerte aus Analysenresultaten ganz verschiedenartiger Wasserproben zu berechnen, so habe ich die untersuchten Proben in mehrere Gruppen geteilt. Die von Aartovaara untersuchten Proben habe ich in drei Gruppen geteilt: 1) Die aus der Stadt Helsinki entnommenen Brunnenwasser-Proben (etwa 50 Stück), 2) die anderswo in Finnland — in den Länen Uusimaa, Turku-Pori, Häme, Viipuri, Kuopio und Vaasa — entnommenen Brunnenwasser-Proben (über 70 Stück) und 3) Quellwasserproben (etwa 40 Stück, darunter 1 aus Helsinki). Die von Bergman untersuchten Proben habe ich in zwei Gruppen geteilt je nachdem, ob in den Proben auch die Alkalikationen bestimmt worden sind oder nicht. Dies aus dem Grunde, dass die Proben, deren Alkalikationen nicht bestimmt worden sind, im allg. ärmer an Elektrolyten waren als der

Durchschnitt, sodass, wenn sie bei Berechnung der Mittelwerte der übrigen Proben einbegriffen wären, die Durchschnittswerte der anderen Kationen ($Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ usw.) herabgesetzt wären, was zu einer falschen Auffassung über die relative Konzentration der verschiedenen Kationen geführt hätte, die uns hier ja am meisten interessiert.

Einzelne in ihrer Zusammensetzung völlig abweichende Proben habe ich bei Berechnung der Mittelwerte unberücksichtigt gelassen.

In den unten aufgeführten Tabellen (V u. VI) sind die durchschnittlichen Konzentrationen der wichtigsten Ionen in den oben erwähnten Wasserprobengruppen dargestellt. In den Tabellen ist auch angegeben, den Mittelwert wievieler Proben eine jede Zahl repräsentiert. Obgleich in AARTOVAARAS Analysen die Konzentration der HCO'_3-Ionen nicht gesondert bestimmt ist, sondern nur der Gesamtgehalt an CO_2, habe ich doch den Mittelwert des zuletzt erwähnten dargestellt, weil sie immerhin eine gewisse Vorstellung auch von der Konzentration der Bikarbonationen in Grundwässern geben. Wenn die (scheinbare) Dissoziationskonstante [1]) der Kohlensäure $= 3.2 \times 10^{-7} = 10^{-6.5}$ ist, besteht also bei pH 6.5 etwa die Hälfte, bei pH 6.0 etwa $^1/_4$ und bei pH 7.0 etwa $^3/_4$ des Gesamt-Kohlensäuregehaltes aus Bikarbonationen.

Tabelle V. Die durchschnittlichen Konzentrationen der gewöhnlichsten Ionen in den von BERGMAN (1916) untersuchten Grundwasserproben.

	Gruppe I (14 Proben)		Gruppe II (21 Proben)	
	mg/l	Milliäqu. l	mg/l	Milliäqu. l
$Ca^{\cdot\cdot}$	12.6	0.63	17.8	0.89
$Mg^{\cdot\cdot}$	4.9	0.40	6.8	0.56
$Na^{\cdot}(+K^{\cdot})$	—	—	16.2	0.54*)
$NH_4^{\cdot}$	0.071	0.0039	0.063	0.0035
SO_4''	12.3	0.26	27.9**)	0.58**)
Cl'	8.8	0.25	19.9	0.56
NO_3'	0.91	0.015	3.8	0.061
HCO_3'	50.8	0.83	63.9	1.05

1) GÜNTELBERG und SCHIÖDT (1928).

*) Als durchschnittliches Äquivalentgewicht von Na und K ist hierbei 30 angenommen.

**) Wenn eine aussergewöhnlich sulfatreiche Wasserprobe (das von der Stadt Vaasa benutzte Rohwasser mit einem SO_4''-Gehalt von 118.6 mg/l) unberücksichtigt gelassen wird, erhält man eine mittlere SO_4''-Konzentration von 23.3 mg/l oder 0.49 Milliäqu./l.

Tabelle VI. Die durchschnittlichen Konzentrationen der gewöhnlichsten Ionen in den von AARTOVAARA untersuchten Grundwasserproben.

	Brunnenwässer aus Helsinki			Brunnenwässer aus anderen Gegenden Finnlands			Quellwässer		
	Anzahl der Proben	mg/l	Milli-äqu./l	Anzahl der Proben	mg/l	Milli-äqu./l	Anzahl der Proben	mg/l	Milli-äqu./l
$Ca^{\cdot\cdot}$	27	49.3	2.46	12	27.6	1.38	24	15.7	0.79
$Mg^{\cdot\cdot}$	27	12.1	1.00	12	11.0	0.91	24	1.95	0.16
$Na^{\cdot}$	27	47.4	2.06	12	29.4	1.28	24	9.8	0.43
$K^{\cdot}$	27	49.6	1.27	12	12.6	0.32	24	7.3	0.19
$NH_4^{\cdot}$	52	0.98	0.054	73	0.66	0.037	38	0.31	0.017
SO_4''	53	73.9	1.54	73	36.8	0.77	39	10.0	0.21
Cl'	53	79.0	2.23	73	58.7	1.66	38	14.7	0.41
NO_3'	52	32.8	0.53	71	25.0	0.40	38	8.0	0.13
CO_2	52	107.9	—	67	86.1	—	36	60.9	—

Wie man aus obenstehenden Tabellen ersieht, besitzen unter den Kationen aller Gruppen die $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen die grösste Konzentration (Normalität), die zweitgrösste besitzen in den meisten Fällen die $Na^{\cdot}$-Ionen, welche zumal in den elektrolytärmsten Wässern ein gut Teil hinter den $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen zurückbleiben. An dritter Stelle stehen in den einen Fällen die $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen, in den andern die $K^{\cdot}$-Ionen. Die $NH_4^{\cdot}$-Ionenkonzentration gehört schon zu einer ganz anderen Grössenordnung. Unter den Anionen überwiegen die HCO_3'-, Cl'- und SO_4''-Ionen. Da sowohl die Entstehung wie auch zum grossen Teil die Vernichtung der NO_3'-Ionen durch die Tätigkeit von Mikroorganismen bewirkt wird, ist es nur natürlich, dass ihre Konzentration in den Grundwässern bedeutend wechselt.

Obgleich die Grundwässer oft beträchtliche Mengen Eisen enthalten (in Gestalt von $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen oder kolloidal gelöst), brauchen wir ihnen in diesem Zusammenhange keine Beachtung zu schenken, weil die wässrigen Aufschlämmungen lufttrockener Böden nicht so viel Eisen enthalten können, dass es ihre elektrische Leitfähigkeit wesentlich beeinflussen würde. Ebenso können auch nur stark saure Bodenaufschlämmungen beachtenswerte Mengen von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen enthalten.

Der wichtigste Unterschied zwischen der Ionenzusammensetzung von Grundwässern und wässrigen Aufschlämmungen lufttrockener Böden dürfte darin liegen, dass die Konzentration der HCO_3'-Ionen in den letzteren relativ kleiner ist als in den ersteren.

Obwohl die relative Konzentration der verschiedenen Ionen in verschiedenen Bodenaufschlämmungen zweifellos ziemlich stark

schwanken kann, lässt sich dennoch ihr Gesamtelektrolytgehalt aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit recht genau berechnen aus dem Grunde, dass die Beweglichkeiten der in Frage stehenden Ionen nicht erheblich von einander abweichen, wie man aus der untenstehenden Tabelle ersieht.

	Ionenbeweglichkeit bei 18° in den untenerwähnten Konzentrationen			Temperaturkoeffizient (c)* der elektrischen Leitfähigkeit in unendlich grosser Verdünnung
	1/∞-norm.	1/1000 norm.	1/100-norm.	
$^1/_2\,Ca^{\cdot\cdot}$	51	48.0	41.9	2.47×10^{-2}
$^1/_2\,Mg^{\cdot\cdot}$	45	42	37	2.56 »
$Na^{\cdot}$	43.5	42.4	40.5	2.44 »
$K^{\cdot}$	64.6	63.3	60.7	2.17 »
$^1/_2\,SO_4''$	68.3	63.8	55.5	2.27 »
Cl'	65.5	64.0	61.5	2.16 »
NO_3'	61.7	60.4	57.6	2.05 »
HCO_3' (25°)..	43.7			

* In der Formel $\varkappa t = \varkappa 18 \{1 - c\,(t-18) - c'\,(t-18)^2\}$, aus der die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Temperatur hervorgeht, ist der Koeffizient c' so klein, dass man ihn hierbei nicht in Betracht zu ziehen braucht.

Da eine Bodenaufschlämmung stets neben $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen auch $Na^{\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen enthält, deren Beweglichkeit geringer, sowie $K^{\cdot}$-Ionen, deren Beweglichkeit grösser ist als diejenige der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen, so kommt die durchschnittliche Beweglichkeit ihrer Kationen der Beweglichkeit der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen ganz nahe. So ist, wenn die Konzentrationen (Normalitäten) der erwähnten Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und $K^{\cdot}$ zu einander in einem Verhältnis stehen wie 8 : 6 : 3 : 3 (vergl. die in Tabb. V u. VI oben dargestellten Mittelwerte ihrer Konzentration), ihre durchschnittliche Beweglichkeit in 0.01-normaler Lösung 43.6, in 0.001-normaler Lösung 47.7 und in unendlicher Verdünnung 49.9, wobei die den $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen entsprechenden Werte resp. 41.9, 48.0 und 51 betragen. Wenn man ferner berücksichtigt, dass die Beweglichkeiten der wichtigsten bei Bodenaufschlämmungen in Frage kommenden Anionen (Cl', SO_4'', und NO_3') nicht viel von einander abweichen, so kann man mit gutem Grunde behaupten, dass die Gesamtkonzentration der Elektrolyten einer solchen Bodenaufschlämmung fast genau ebenso gross ist wie diejenige einer $CaCl_2$-Lösung, die dieselbe elektrische Leitfähigkeit besitzt.[1])

[1]) Die Angabe des Elektrolytgehaltes in mg/l geschieht nur auf Grund der grösseren Anschaulichkeit dieser Wert im Vergleich zu den die Normalität oder die elektrische Leitfähigkeit angebenden Zahlen.

Es ist klar, dass die wirkliche $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration einer Bodenaufschlämmung stets kleiner ist als deren Gesamt-Elektrolytenkonzentration. Aus diesem Grunde sind auf den von uns dargestellten pH/pCa-Kurven die Punkte, welche die bei wässrigen Bodenaufschlämmungen gefundenen Werte darstellen, eigentlich etwas nach links zu verschieben, sodass die Kurven an ihrem oberen Ende einen flacheren Verlauf bekommen. Es ist leicht einzusehen, dass dieser beim Zeichnen gemachte Fehler nur bei besonders elektrolytreichen Böden die Neigung der Kurven nennenswert beeinflusst, und dass er selbst bei solchen Böden die Neigung derjenigen *gestrichelten Kurven* nicht beeinflusst, welche die bei Verwendung verschiedener Mischungsverhältnisse Boden : Wasser erhaltenen Werte darstellen, vorausgesetzt dass der relative Anteil der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen an dem Gesamtelektrolytgehalt der Aufschlämmung mit dem Mischungsverhältnis nicht wechselt [1]).

Der oben erwähnte Fehler wird noch kleiner in dem Falle, dass neben den $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen auch noch andere Kationen an der Herabsetzung des »pH des Bodens» mitwirken. Wenn sie dies tun, so ist der *Gesamteinfluss* der in der Bodenaufschlämmung enthaltenen Kationen in Bezug auf den »pH des Bodens» grösser als der Einfluss ihrer $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen allein, aber kleiner als der Einfluss einer $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentration, die äquivalent dem Gesamtelektrolytgehalt der Aufschlämmung ist. Bei der graphischen Darstellung der Abhängigkeit des pH einer Bodenaufschlämmung von deren Elektrolytgehalt sollten in diesem Falle an Stelle der Werte des wahren Elektrolytgehaltes eigentlich andere, ein wenig kleinere Werte benutzt werden, welche die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ bedeuteten, welche an und für sich den gleichen Einfluss auf den »pH des Bodens» ausübt wie alle Kationen der Bodenaufschlämmung zusammen. Aber da erstens die Konzentrationen sämtlicher Kationen in den Bodenaufschlämmungen nicht bekannt sind und man zweitens nicht genauer, als es bisher der Fall ist, den jedem Kation in jedem Falle hinsichtlich der $[H^{\cdot}]$ der Bodenaufschlämmung zukommenden Anteil kennt, habe ich mich im Vorhergehenden gezwungen gesehen zu der nur annähernd stich-

---

[1]) Wenn die weiter unten darzustellende Hypothese über die Verteilung der einzelnen Kationen auf die Lösung und die Oberflächen der Bodenteilchen, die meines Erachtens den bekannten Tatsachen am besten entspricht, stichhaltig ist, dann ist zu erwarten, dass die relativen Konzentrationen der einzelnen Kationen bei Veränderung des Mischungsverhältnisses nicht ganz unverändert bestehen bleiben, sondern sich dahin verändern, dass die Konzentration der 2-wertigen Kationen ($Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$) mit steigender Bodenmenge relativ mehr wächst als diejenige der 1-wertigen ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und $H^{\cdot}$). (Vergl. S. 126—127).

haltige Annahme, dass die $[Ca^{..}]$ von den Bodenaufschlämmungen gleich ihrer Gesamtelektrolytenkonzentration sei.

Wie schon früher erwähnt, wurde beim Zeichnen der pH/pCa-Kurven noch von anderen Voraussetzungen ausgegangen, nämlich erstens, dass $CaCl_2$ in den betreffenden Lösungen vollständig dissoziiert wäre, und zweitens, dass der Elektrolytgehalt einer Bodenaufschlämmung in $CaCl_2$-Lösung derselbe wäre wie der Elektrolytgehalt der wässrigen Bodenaufschlämmung und derjenige der $CaCl_2$-Lösung zusammengenommen. Wir werden jetzt prüfen, inwieweit diese Annahmen stichhaltig sind.

Nach der neusten Auffassung sind alle starken Elektrolyte, zu denen auch $CaCl_2$ gehört, vollständig oder doch nahezu vollständig dissoziiert, obgleich die mit entgegengesetzten Elektrizitäten geladenen Ionen dadurch, dass sie einander die freie Beweglichkeit in den Lösungen erschweren, die Aktivität derselben vermindern. Der Umstand, dass die äquivalente elektrische Leitfähigkeit einer solchen Lösung umso kleiner je konzentrierter die Lösung ist, beruht nach dieser Theorie darauf, dass der die freie Beweglichkeit der Ionen hemmende Einfluss der entgegengesetzten Ionen mit zunehmender Konzentration der Lösung wächst. Wenn wir in graphischen Darstellungen an Stelle der Konzentration der $Ca^{..}$-Ionen ihre Aktivität einsetzen oder, was gleichbedeutend ist, auch fernerhin die $[Ca^{..}]$ benutzen, aber unter der Voraussetzung, dass $CaCl_2$ nur zum Teil dissoziiert sei, so werden die Kurven einen etwas grösseren Winkel mit der x-Achse bilden als es jetzt der Fall ist. Der Unterschied ist jedoch nicht gross. Wenn wir voraussetzen, dass die Aktivität der $Ca^{..}$-Ionen direkt proportional der elektrischen Leitfähigkeit der $CaCl_2$-Lösung ist, oder — nach der früheren Anschauungsweise — dass man den Dissoziationsgrad des $CaCl_2$ aus der äquivalenten elektrischen Leitfähigkeit der Lösung berechnen kann auf gleiche Art wie den Dissoziationsgrad der schwachen Elektrolyte, so kommt man zu dem Resultat, dass die wirksame $Ca^{..}$-Ionenkonzentration in einer 0.001-norm. Lösung $= 0.961 \times 10^{-3}$-norm., in einer 0.01-norm. Lösung $= 8.88 \times 10^{-3}$-norm. und in einer 0.1-norm. Lösung $= 75.7 \times 10^{-3}$-norm. ist. Wenn wir unsere graphischen Darstellungen dementsprechend korrigieren, so rücken die Punkte des unteren Endes der Kurven ein gut Teil nach links, während die Punkte des oberen Endes beinahe unverändert bleiben: auf der Abszisse kommt —0.02 an Stelle von 0.00, 0.95 an Stelle von 1.00 und 1.87 an Stelle von 2.00. Dies bewirkt, dass die Kurven, die, wie früher erwähnt und aus Abb. 3—6 ersichtlich, am unteren Ende mehr oder weniger konkav nach oben verlaufen, nunmehr gerader werden. Die Neigung ihres oberen Endes gegen die

x-Achse verändert sich bei dieser Korrektion nur sehr wenig. Wenn die Tangens des Neigungswinkels vor der Korrektion 0.45 betrug, so ist sie nachher = 0.46. Daraus ersehen wir, dass wir ohne allzu grossen Fehler bei derartigen Untersuchungen annehmen können, dass die [$Ca^{\cdot\cdot}$] einer Lösung gleich ihrem Gesamt-Ca-Gehalt oder, nach der neuen Auffassung, dass die Aktivität der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen gleich ihrer Konzentration in der Lösung ist.

Was alsdann jene Annahme betrifft, dass aus dem Boden in $CaCl_2$-Lösungen ebenso viel Elektrolyte gelöst würden wie in reinem Wasser, und dass sich gar keine $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen aus der Lösung entfernten, so sind auch diese, wenigstens beide zusammen, nicht genau stichhaltig. Weiss man doch, dass immer, wenn zu einer Bodensuspension irgendwelche Elektrolyte hinzugefügt werden, ein Kationenumtausch zwischen Boden und Lösung stattfindet. Beim Hinzufügen von $CaCl_2$ entfernt sich also auf diesem Wege immer ein Teil der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen aus der Lösung; aber da an ihre Stelle die äquivalente Menge anderer Kationen tritt, so ändert sich die zusammengerechnete Normalität der Lösung nicht, wenn nicht auf eine oder andere Weise auch Anionen daraus verschwinden.

Um diese Frage zu beleuchten, wurde die elektrische Leitfähigkeit fast sämtlicher Bodenaufschlämmungen in 0.003-norm. $CaCl_2$-Lösung bestimmt. Wie aus Kolumne 7 der Tabelle IV ersichtlich, ist der daraus berechnete Elektrolytgehalt im allg. etwas kleiner als die Summe der Elektrolytgehalte der wässrigen Bodenaufschlämmungen und der $CaCl_2$-Lösung selbst, in manchen Fällen sogar noch kleiner als die Normalität der $CaCl_2$-Lösung (0.003-norm.) für sich allein. Dies mag gewiss teilweise darauf beruhen, dass ein Teil der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen gegen langsamer bewegliche Kationen wie $Na^{\cdot}$- oder $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen umgetauscht ist. Aber anderseits haben die $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen auch schneller bewegliche $H^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ionen verdrängt. Man muss also auch die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass ein Teil der Kationen der Lösung sich entfernt hat, ohne dass andere Kationen an ihre Stelle getreten wären. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die äquivalente Menge Anionen auf dieselbe Art verschwunden ist.

Die allgemeine Auffassung dürfte sein (s. z. B. RUSSELL 1927, S. 200), dass der Boden Anionen nicht adsorbieren kann, abgesehen von solchen wie PO_4''' oder CO_3'', die mit gewissen im Boden vorkommenden Kationen zusammen schwerlösliche Salze bilden. Die umfangreichen Untersuchungen WIEGNERS (1912) scheinen diese Auffassung zu stützen. Aber ebenso wie die negativen Bodenkolloide aus der Lösung Kationen adsorbieren, indem sie andere Kationen dagegen austauschen, ebenso könnte man von den im Boden befind-

lichen positiven Kolloiden (Al- und Fe-Oxyden) erwarten, dass sie Anionen zu adsorbieren vermögen, indem sie dafür andere Anionen an die Lösung abgeben. Wenn es sich so verhält, dann liesse sich das in Rede stehende Phänomen, nämlich die Verminderung des Gesamtelektrolytgehaltes bei Zusatz von $CaCl_2$ zu einer Bodenaufschlämmung, vielleicht folgendermassen erklären: Die Cl'-Ionen treiben auf der Oberfläche der positiven Bodenkolloide adsorbiert gewesene Anionen in die Lösung. Die unter diesen Anionen vorhanden gewesenen OH'-Ionen oder die Anionen irgendwelcher schwacher Säuren vereinigen sich mit jenen $H^{\cdot}$-Ionen, welche die $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen von den Oberflächen der negativen Bodenkolloide in die Lösung gedrängt haben. Was auch immer die Erklärung dafür sein möge, jedenfalls ist die Adsorption von Cl'-Ionen gering, wenigstens in Böden der von uns untersuchten Art. In denjenigen Fällen, wo der Cl'-Gehalt der Bodenauszüge durch Titration mit $AgNO_3$ bestimmt wurde, war er höchstens ein paar Prozent niedriger als in der zur Aufschlämmung benutzten Lösung.

Hiernach wollen wir betrachten, wieso die Menge der aus dem Boden in das Wasser übertretenden Elektrolyte von der angewandten Wassermenge abhängig ist. Da der Boden Stoffe sehr verschiedener Löslichkeit enthält, so ist zu erwarten, dass aus einer bekannten Bodenmenge umso mehr Elektrolyte gelöst werden, je grösser die Wassermenge genommen wird. Die Grösse dieses Unterschiedes hängt ab von den Löslichkeitsprodukten der in der Lösung schon vorhandenen oder hinzutretenden Ionenpaare, die eventuell schwer lösliche Verbindungen bilden können. Aus den in Kolumne 6 und 7 der Tabelle IV aufgeführten Zahlen geht hervor, dass dies in grossen Zügen auch der Fall ist. Wenn man berechnet, um wieviel der Elektrolytgehalt der wässrigen Aufschlämmung jeder Bodenprobe durchschnittlich wächst, wenn man die auf die gleiche Wassermenge verwandte Bodenmenge verdoppelt, und wenn man alsdann von diesen Mittelwerten den Durchschnitt nimmt, so erhält man als Resultat 1.745, m. a. W. aus einer bestimmten Bodenmenge lösen sich in zwei Raumteilen Wasser $\frac{2}{1.745} = 1.146$ mal soviel Elektrolyte als in einem Raumteil. Wenn man bei Berechnung des Durchschnittes nur die 12 elektrolytreichsten Bodenproben berücksichtigt, kommt man zu dem Ergebnis, dass sich in einer bestimmten Wassermenge aus zwei Gewichtsteilen Boden durchschnittlich 1.935 mal soviel Elektrolyte lösen wie aus einem Gewichtsteil, oder dass sich aus einer bestimmten Bodenmenge in zwei Raumteilen Wasser 1.034 mal soviel Elektrolyte

lösen wie in einem Raumteil. Bei den 21 elektrolytreichsten Böden sind die entsprechenden Zahlen 1.875 und 1.067 und bei den 17 elektrolytärmsten 1.586 und 1.261.

Bei der graphischen Darstellung der in unseren Versuchen gefundenen Elektrolytenkonzentration ($= y$) einer wässrigen Bodenaufschlämmung als Funktion der auf die gleiche Wassermenge verwandten Bodenmenge ($= x$) erhält man Kurven, denen nahezu die Gleichung:

$$y = a \cdot k^{\log x}$$

entspricht. Darin bedeutet a die Konzentration, der aus einem Gewichtsteil Boden in Lösung getretenen Elektrolyten und k eine Zahl, die angibt, um das wievielfache der Elektrolytgehalt einer Aufschlämmung wächst, wenn die auf die gleiche Wassermenge kommende Bodenmenge verzehnfacht wird. Bei meinen Untersuchungen betrug k in 51 Fällen durchschnittlich 6.36; bei den 12 elektrolytreichsten Böden betrug es durchschnittlich 8.96. Wenn k den Wert 10 erreichte, würde sich die Gleichung in $y = ax$ verwandeln, oder m. a. W. die in einer bestimmten Wassermenge sich lösende Elektrolytmenge wäre der verwandten Bodenmenge direkt proportional. In den allerelektrolytreichsten Böden war dies auch beinahe der Fall.

Nun entsteht natürlich die Frage: wie weit erstreckt sich dies geradlinige oder nahezu geradlinige Anwachsen des Elektrolytgehaltes einer Bodenaufschlämmung bei wachsender Bodenmenge? Wenn es sich noch so weit fortsetzt, dass man zu dem Verhältnis zwischen Wasser- und Trockensubstanzmenge gelangt, wie es in frischem Boden herrscht, so würde, wenn der Boden beispielsweise an Wasser 30 % von dem Gewichte des frischen Bodens enthielte, die Elektrolytenkonzentration dieser Bodenlösung etwa 10 mal so gross sein wie diejenige einer Aufschlämmung, die man durch Zusatz von 20 g (lufttrockenen) Bodens auf 100 ccm Wasser erhält. Dies würde gleichzeitig bedeuten, dass der pH-Wert der ersteren beinahe um 0.5 kleiner wäre als derjenige der letzteren.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit haben mehrere zumal amerikanische und ungarische Forscher (Whitney und Means 1897; Means 1899; Davis und Bryan 1910; von 'Sigmond 1910; König, Hasenbäumer und Meyering 1911; Harris 1926; Schay 1927; Wright 1928 u. a.) zur Messung des Salzgehaltes des Bodens benutzt. Da diese Messungen im allg. an verhältnismässig dicken Bodenbreien vorgenommen worden sind, muss man bei Berechnung des Salzgehaltes der Lösung aus der erhaltenen elektrischen Leitfä-

higkeit den durch die festen Bodenbestandteile verursachten elektrischen Widerstand berücksichtigen. Da dieser Widerstand u. a. von der Bodenart und dem Wassergehalte des Bodenbreies abhängt, dürfte dieser Umstand nicht ohne nachteiligen Einfluss auf die Zuverlässigkeit der Resultate sein. Obgleich die so erhaltenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit unter einander vergleichbar sein, also einen gewissen und für praktische Zwecke ausreichenden Begriff von dem relativen Salzgehalte verschiedener Böden geben können, dürften sie doch keineswegs den wirklichen Elektrolytgehalt der Bodenlösung angeben, geschweige denn den Elektrolytgehalt des Bodens selbst.

7. Abhängigkeit des pH-Wertes einer Bodenaufschlämmung von der $K^{\cdot}$-, $Na^{\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration derselben.

Wie erwähnt, wurden in den vorbereitenden Neutralsalzversuchen ausser $CaCl_2$-Lösungen auch KCl- und NaCl-Lösungen als Aufschlämmungsflüssigkeiten benutzt. Da dieselben nur in einer einzigen und noch dazu so grosser Konzentration wie 1.0-norm. verwandt wurden, so geht aus den erhaltenen Resultaten nicht hervor, ob die Abhängigkeit des pH-Wertes einer Bodenaufschlämmung von ihrer $[K^{\cdot}]$ und $[Na^{\cdot}]$ ebenso regelmässig ist wie diejenige von der $[Ca^{\cdot\cdot}]$. Überdies ist noch folgender Umstand zu beachten. Da unter den austauschfähigen Kationen des Bodens — wenn man die $H^{\cdot}$-Ionen nicht mitrechnet — die $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen [1]) die überwiegende Mehrheit bilden und aus diesem Grunde leichter als andere Kationen austauschbar sind, so gelangen, wenn man den Boden z. B. mit KCl-Lösung behandelt, reichlich $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen in die Lösung. Nun kann man ja erstens nicht ohne Analyse wissen, wie gross die Konzentration beider Ionen, nämlich der $K^{\cdot}$- und $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen, in der Lösung sein wird, und zweitens ist es schwer zu sagen, in welchem Grade die Grösse des pH-Wertes von jedem Ion beeinflusst wird. Wenn man dagegen $CaCl_2$-Lösung als Aufschlämmungsflüssigkeit benutzt, so treten an die Stelle der absorbierten $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen ausser $H^{\cdot}$-Ionen nur geringe Mengen anderer Kationen, wodurch erstens die $[Ca^{\cdot\cdot}]$

[1]) Nach HISSINK (1922) waren bei seinen Untersuchungen in zahlreichen Tonböden von allen adsorptiv gebundenen (austauschfähigen) Kationen, wenn man die $H^{\cdot}$-Ionen unberücksichtigt lässt, durchschnittlich 79 % $Ca^{\cdot\cdot}$, 13 % $Mg^{\cdot\cdot}$, 6 % $Na^{\cdot}$ und 2 % $K^{\cdot}$. Bei humushaltigen Sandböden waren die Mittelwerte: 76.3, 13.1, 7.6 und 3.0. (Die Zahlen bedeuten Prozente der Äquivalentbeträge).

nicht stark verändert wird und zweitens jene andern Kationen keinen nennenswerten Einfluss auf die Grösse des pH-Wertes ausüben können.

O. ARRHENIUS (1925) hat den Einfluss von 14 Neutralsalzen auf den pH-Wert von Bodensuspensionen (10 g Boden + 100 ccm Lösung) untersucht. Zu den Versuchen wurden vier verschiedene Böden, nämlich ein Sandboden (pH = 5.15), ein saurer und ein alkalischer Lehmboden (pH = 5.05 und 7.92) sowie ein Sphagnumtorf (pH = 5.26) benutzt. Lösungen wurden in etwa 10 verschiedenen Konzentrationen benutzt. Es erwies sich, dass alle Salze den pH herabsetzten und zwar umso mehr, je grösser ihre Konzentration war. Die einzige Ausnahme davon bildeten die K-, Na- und NH_4-Sulfate, die in den stärksten Konzentrationen den pH geradezu erhöhten und denselben auch in anderen Konzentrationen bedeutend weniger herabsetzten als die entsprechenden Chloride und Nitrate. Bei der graphischen Darstellung der von ARRHENIUS erhaltenen Resultate in der gleichen Weise wie ich es mit meinen eigenen [1]) getan habe, findet man Kurven, die, abgesehen von den mit den oben erwähnten Alkalisulfaten erhaltenen Ergebnissen, in grossen Zügen geradlinig verlaufen. Die mit den konzentriertesten (über 1.0-norm.) Salzlösungen erhaltenen pH-Werte sind jedoch oft kleiner als die allgemeine Richtung erwarten liesse. Die $CaCl_2$- und $Ca(NO_3)_2$-Kurven bilden mit der x-Achse einen ungefähr ebenso grossen Winkel wie die meine eigenen Resultate darstellenden Kurven; der Winkel der übrigen Kurven mit der x-Achse ist geringer. Die untersuchten Kationen setzten den pH-Wert in nachstehender Reihenfolge herab: $Ca^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot} > NH_4^{\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot}$.

Auch die — allerdings wenig zahlreichen — die vorliegende Frage betreffenden Untersuchungen anderer Autoren (z. B. CHRISTENSEN und TORBORG JENSEN 1924, CROWTHER 1925, HISSINK und VAN DER SPEK 1926, BIILMANN und TOVBORG-JENSEN 1927), die ich in der Literatur angetroffen habe, ergaben mit meinen eigenen Untersuchungen insofern übereinstimmende Resultate, dass sich auch darin meistens ein geradliniges Verhältnis zwischen dem Logarithmus der Konzentration der zu der Bodenaufschlämmung verwandten Salzlösung und dem

[1]) Hierbei kann man bei Beurteilung der Elektrolytenmenge, die aus dem Boden in destilliertes Wasser in Lösung geht, sein Augenmerk darauf richten, bei welcher Konzentration die Salze schon anfangen, den pH zu erniedrigen, Wir werden nicht weit fehlgehen, wenn wir auf dieser Grundlage annehmen, dass sich von allen 3 Mineralböden soviel Salze in destilliertem Wasser gelöst haben, dass ihre Konzentration = 0.0004-norm., und dass diese Konzentration bei Verwendung des Torfbodens 0.004-norm. gewesen ist.

pH der Bodenaufschlämmung konstatieren lässt, obgleich die betreffenden Forscher ebenso wenig wie ARRHENIUS darauf aufmerksam machen.

Wie ARRHENIUS das in Frage stehende Phänomen erklärt, darüber weiter unten.

Da KCl-Lösungen so allgemein als Aufschlämmungsflüssigkeit bei Untersuchung der Bodenazidität benutzt werden, hielt ich es für angebracht, Klarheit darüber zu gewinnen, wie die $[H^{\cdot}]$ einer Bodenaufschlämmung von ihrer $[K^{\cdot}]$ abhängig ist, wenn die Konzentration der übrigen Kationen darin möglichst niedrig ist. Zur Prüfung dieser Frage wurden Bodenproben verwendet, in welchen die »adsorptiv gebundenen» Kationen zum grössten Teil gegen $H^{\cdot}$-Ionen oder auch gegen $H^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ionen ausgetauscht waren. Dieser Austausch wurde erlangt, wie weiter unten genauer beschrieben wird, indem der Boden mit verdünnter HCl-Lösung oder HCl-haltiger KCl-Lösung gewaschen wurde. Einige so hergestellte »Wasserstoffböden» wurden auch benutzt, um festzustellen, welche Fähigkeit, den pH zu erniedrigen, der Mischung von zwei oder mehr Kationen zukommt.

Einige Versuche wurden auch angestellt um Aufschluss zu gewinnen über das von ARRHENIUS wahrgenommene abweichende Verhalten der Alkalisulfate. A priori möchte man annehmen, dass das in Frage stehende Phänomen auf der verhältnismässig schwachen Dissoziierbarkeit von HSO_4' oder auf der verhältnismässig geringen Löslichkeit von $CaSO_4$ oder auf beiden beruhte.

Wenn die herabsetzende Wirkung von Neutralsalzen auf den pH einer Bodenaufschlämmung als auf einem gewöhnlichen Kationenumtausch beruhend aufzufassen wäre, so müsste z. B. der Unterschied zwischen der Einwirkung von KCl und K_2SO_4 auf den Boden der sein, dass die von den $K^{\cdot}$-Ionen in die Lösung gedrängten $H^{\cdot}$-Ionen im ersteren Falle sämtlich in der Lösung bleiben, im letzteren Falle sich aber teilweise mit SO_4''-Ionen zu HSO_4' verbinden, sodass der Boden in letzterem mehr $K^{\cdot}$-Ionen absorbiert und mehr $H^{\cdot}$-Ionen freigibt als im ersteren. Also sollte bei Gebrauch von K_2SO_4 die Azidität des Bodens (s. S. 124) mehr verringert und die $[K^{\cdot}]$ der Aufschlämmung weniger erhöht werden als bei Gebrauch von KCl, welche Umstände beide in der Richtung wirken, dass der pH der Sulfataufschlämmung höher wird als derjenige der Chloridaufschlämmung. Ob diese Annahme zur Erklärung des in Frage stehenden Phänomens hinreichen wird, hängt von der Dissoziierbarkeit des HSO_4' ab. Eine gewisse Vorstellung davon bringt folgender

Versuch: 0.5 ccm 0.1-norm. HCl wurden auf 50 ccm verdünnt a) mit dest. Wasser, b) mit 0.1-norm. KCl-Lösung und c) mit 0.1-norm. K_2SO_4-Lösung. Die pH-Werte der so hergestellten Lösungen waren (t = 19.4°C): a) 3.00, b) 3.08, c) 3.43. Also hat KCl die Konzentration (richtiger Aktivität) der zugesetzten $H^{\cdot}$-Ionen um etwa 16 %, K_2SO_4 aber um über 62 % verringert. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Lösungen wurde in Einklang mit den Ergebnissen der pH-Bestimmungen gefunden. Es ist klar, dass die SO_4''-Ionen die in die Lösung kommenden $H^{\cdot}$-Ionen umso energischer binden, je konzentrierter die Sulfatlösung ist. Der oben geschilderte Versuch spricht jedenfalls nicht gegen die Annahme, dass das in Frage stehende abweichende Verhalten der Sulfate auf der geringen Dissoziierbarkeit des HSO'_4 beruht.

Wenn Boden mit Alkalisulfatlösung behandelt wird, so wird ein Teil der Alkaliionen gegen im Boden »adsorptiv gebundene» $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen umgetauscht. Die Konzentration der letzteren in der Lösung kann jedoch nur so gross werden, wie es die Konzentration der darin enthaltenen SO_4''-Ionen gestattet. Nach KOHLRAUSCH (1908) ist eine bei 18°C gesättigte Gipslösung 0.0297-normal. Vollständige Dissoziation von $CaSO_4$ vorausgesetzt, wäre demnach $[\frac{1}{2} Ca^{\cdot\cdot}] \times [\frac{1}{2} SO_4''] = 0.0297 \times 0.0297 = 8.82 \times 10^{-4}$. Daraus lässt sich berechnen, dass

wenn $[SO_4'']$ = 0.01-norm., $[Ca^{\cdot\cdot}]$ höchstens 0.0882-norm. sein kann,
» » = 0.1 » » » 0.00882-norm. » »
» » = 1.0 » » » 0.000882-norm. » »

Es erscheint keineswegs unmöglich, dass bei Behandlung des Bodens mit Alkalisulfatlösung wenigstens in gewissen Fällen ein Teil der in die Lösung übergegangenen $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen als Sulfat ausfällt. Dann wird die Gesamtkonzentration aller Kationen geringer oder, kurz gesagt, die Lösung wird verdünnter sein, als bei Verwendung einer gleichstarken Chloridlösung. Wenn es sich so verhält, dann ist es selbstverständlich, dass das Sulfat den pH weniger herabsetzt als das Chlorid.

Wenn diese Erklärung stichhaltig ist, dann müsste der Unterschied zwischen den Fähigkeiten von KCl und K_2SO_4, den pH zu erniedrigen, umso grösser sein, je mehr austauschfähiges Ca der Boden enthält. Wenn dies völlig ausgewaschen wird, müsste K_2SO_4 den pH ebensoviel erniedrigen wie KCl, falls nicht noch irgendeine andere Ursache die Verschiedenheit der Wirkung dieser Salze bedingt hat, wie z. B. die früher besprochene Bildung von HSO_4'.

Deshalb wurden zu diesen Sulfatversuchen gewisse besonders kalkreiche Bodenproben ausgewählt. Probe A 944 enthielt 2.09 %, Probe A 994 0.73 % und Probe A 1103 1.14 % in 0.2-norm. Salzsäure lösliches CaO. Ferner wurden zu diesen Versuchen die mit KCl-Lösung ausgewaschenen Proben A 884 und A 1468 benutzt. Zur Untersuchung des Vermögens von Kationengemischen, den pH herabzusetzen, wurde ausser den oben erwähnten auch die mit HCl ausgewaschene Probe T 4 c verwendet.

Über das Auswaschen der Bodenproben sei Folgendes erwähnt: Eine gewogene Menge lufttrockenen Bodens wurde in ein passendes Gefäss gelegt, die geeignete Menge Waschflüssigkeit hinzugefügt, dann und wann durchgeschüttelt und mit Hilfe des Saugtrichters filtriert. Der Boden wurde aus dem Trichter herausgenommen, in dasselbe Gefäss zurückgefüllt und das Auswaschen auf die gleiche Art wiederholt, bis sich im Filtrat kein $Ca^{\cdot\cdot}$ mehr nachweisen liess. Schliesslich wurde noch mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat frei von Cl' war, wonach man den Boden lufttrocken werden liess. Da man die Waschflüssigkeit meistens längere Zeit einwirken liess, dauerte das Auswaschen gewöhnlich mehrere Tage.

Als Waschflüssigkeit wurde zur Herstellung von Wasserstoffböden 0.05-norm. HCl verwendet, welche nach GEDROIZ (1926) noch nicht merklich zerstörend auf den adsorbierenden Komplex des Bodens einwirkt. Um einen Boden zu erhalten, der in der Hauptsache nur $K^{\cdot}$- und $H^{\cdot}$-Ionen »adsorptiv gebunden» enthielte, wurde der Boden zuerst mit einem Gemisch gewaschen, das bezüglich KCl 1-norm. und bezüglich HCl 0.001-norm. war, dann mit reiner 1-norm. KCl-Lösung und schliesslich mit Wasser. Zweck des Salzsäurezusatzes war, die $K^{\cdot}$-Ionen bei Verdrängung der übrigen Kationen zu unterstützen. Ebenso wurde auch beim Auswaschen der Probe A 1468 mit $CaCl_2$-Lösung zur Unterstützung Salzsäure hinzugefügt.

In folgendem Verzeichnis sind die gebrauchten Waschflüssigkeitsmengen nebst einigen anderen das Auswaschen betreffende Einzelheiten mitgeteilt.

Probe A 944. Boden 160 g, 0.05-norm. HCl 4.4 Liter, Wasser 1.4 Liter. Das letzte Waschwasser war frei von Cl', aber sein pH betrug nur 3.09. Um 100 ccm davon auf pH 6.0 zu neutralisieren, wurden 1.6 ccm 0.1-norm. KOH und, um den pH auf 8.5 zu bringen, 1.8 ccm KOH verbraucht. Ihre elektrische Leitfähigkeit betrug 97×10^{-6}.

Probe A 994. Boden 350 g, HCl 2.5 Liter, Wasser 1 Liter.

Probe A 1103. Boden 160 g, HCl 3.5 Liter, Wasser 1.5 Liter.

Probe A 1106. Boden 150 g, HCl 1.4 Liter, Wasser 1.2 Liter.

Probe A 884. 130 g Boden wurden 6 mal mit 200 ccm der oben erwähnten HCl-haltigen KCl-Lösung gewaschen, deren pH = 3.08 betrug. Der pH des dritten Filtrates war 4.57 und derjenige des vierten = 4.52. Danach wurde einmal mit reiner 1-norm. KCl-Lösung und schliesslich 4 mal mit 200 ccm Wasser ausgewaschen. Die elektrische Leitfähigkeit und der pH dieser wässrigen Auszüge wurden gemessen.

Probe A 1106. 120 g Boden wurden 5 mal mit je 250 ccm Wasser gewaschen und die elektrische Leitfähigkeit und der pH eines jeden Filtrates gemessen.

Probe A 1468. 100 g Boden wurden 3 mal mit je 200 ccm einer 0.5-norm. $CaCl_2$- + 0.001-norm. HCl-Lösung gewaschen, darauf einmal mit 200 ccm reiner $CaCl_2$-Lösung und zum Schluss 4 mal mit je 200 ccm Wasser.

Probe T 4 c. Boden 100 g, 0.002-norm. HCl 2 Liter, Wasser 1 Liter.

Die Ergebnisse der mit den so gewaschenen Bodenproben angestellten Versuche sind in den Tabellen VII—X dargestellt. Wir können daraus Folgendes ersehen:

Tabelle VII.

Einfluss einiger Neutralsalze auf den pH-Wert von Aufschlämmungen mit Salzsäure gewaschener und ungewaschener Bodenproben.

Probe N:o	Boden g/100 ccm	Salz in der Aufschlämmungsflussigkeit	pH bei Verwendung von ungewaschenem Boden — Konzentration der Salzlösung 0.003-n.	0.01-n	0.03-n.	0.1-n.	pH bei Verwendung von mit Salzsäure gewaschenem Boden — Konzentration der Salzlösung 0.003-n	0.01-n.	0.03-n.	0.1-n.
A 944	10	K_2SO_4		5.15	5.06	4.98	2.85	2.67	2.59	2.59
		KCl					2.74	2.59	2.43	2.35
		$CaCl_2$	5.12	4.87	4.67	4.47	2.64	2.38	2.27	2.18
		$KCl + CaCl_2$								2.23
A 994	20	K_2SO_4		5.20	5.12	4.99	3.42	3.28	3.16	3.17
		KCl		5.10		4.83	3.31	3.09	2.95	2.88
		$CaCl_2$	5.32	5.08	4.88	4.65	3.22	3.04	2.91	2.86
A 1103	10	K_2SO_4		5.32	5.20	5.14	3.34	3.15	3.03	2.98
		KCl					3.30	3.06	2.91	2.81
		$CaCl_2$	5.25	5.07	4.87	4.64	3.07	2.83	2.68	2.61
A 1106	10	KCl						3.15	3.05	2.92
		$CaCl_2$......					3.04	2.89	2.80	2.74
		$KCl + CaCl_2$								2.81

In Übereinstimmung mit den früher erwähnten von ARRHENIUS erhaltenen Resultaten hat K_2SO_4 den pH-Wert in sämtlichen Fällen weniger herabgesetzt als KCl. Der Unterschied zwischen der Wirkung

dieser Salze ist ziemlich gleich gross bei einem Boden, aus dem das austauschbare Ca mittels Säure herausgewaschen ist, wie bei unausgewaschenem, Ca-reichen Boden oder einem solchen, welcher künstlich durch Waschen mit $CaCl_2$-Lösung mit Ca angereichert ist. Dies beweist, dass die Bildung von $CaSO_4$ jedenfalls nicht ausschliesslich verantwortlich ist für die geringe Herabsetzung des pH-Wertes durch Alkalisulfate, sondern dass — wenigstens bei mit Säure ausgewaschenen Böden — irgendeine andere Ursache vorliegen muss, am wahrscheinlichsten gerade die oben erwähnte Bindung von $H^{\cdot}$-Ionen an SO_4''-Ionen und die davon herrührende Verminderung der Azidität des Bodens. Dass tatsächlich bei Behandlung sowohl unausgewaschener wie auch mit Säure ausgewaschener Bodenproben mit K_2SO_4 mehr Ionen aus der Lösung verschwinden, als wenn man sie mit KCl behandelt, ersieht man aus der elektrischen Leitfähigkeit der Aufschlämmungen (s. Tab. VIII).

In diesem Zusammenhange muss man einen Umstand beachten, der unten ausführlicher besprochen werden soll.

Wie früher (S. 42) bemerkt wurde, ist die elektrische Leitfähigkeit von Bodenaufschlämmungen in $CaCl_2$-Lösungen im allg. etwas kleiner als die Summe der elektrischen Leitfähigkeiten der $CaCl_2$-Lösungen selbst und der wässrigen Aufschlämmung desselben Bodens. Aus Tabb. VIII u. IX geht hervor, dass der Sachverhalt bezüglich KCl der gleiche ist. Aber in den K_2SO_4-Aufschlämmungen ist dieser Unterschied meistens viel grösser, steigt sogar über 20 %. Eine Ausnahme bilden nur gewisse mit Säure ausgewaschene Böden; aber die gute elektrische Leitfähigkeit ihrer Salzlösungsextrakte ist zum guten Teil ein Verdienst der grossen Beweglichkeit der in die Lösung eingetauschten $H^{\cdot}$-Ionen. Der Anteil der $H^{\cdot}$-Ionen und derjenige anderer Ionen an der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung lässt sich berechnen, wenn man die $[H^{\cdot}]$ der Lösung kennt. Dieselbe geht jedoch nicht aus dem pH der Bodenaufschlämmung hervor, denn letzterer weicht, wie weiter unten erklärt werden wird, im allg. mehr oder weniger, oft um mehrere Zehntel, von dem pH-Werte des klaren Bodenauszuges ab. Dass z. B. die in Tab. VIII dargestellten pH-Werte der Aufschlämmungen von mit Säure ausgewaschenen Böden beträchtlich niedriger sein müssen als der wirkliche pH-Wert der eigentlichen darin befindlichen Lösung, geht hervor aus den in Kol. 9 aufgeführten Zahlen, die den Anteil der $H^{\cdot}$-Ionen an der elektrischen Leitfähigkeit angeben für eine Lösung mit dem gleichen pH wie die in Frage stehenden Bodenaufschlämmungen. Wir bemerken, dass dieser Anteil der $H^{\cdot}$-Ionen in manchen Fällen einer grösseren Leitfähigkeit entspricht als die gesamte Leitfähigkeit der Lösung und

Tabelle VIII.

Einfluss des Auswaschens mit 0.05-n. HCl auf die elektrische Leitfähigkeit und den pH-Wert der Aufschlämmungen einiger Bodenproben in H_2O und in Neutralsalzlösungen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
		Bei Verwendung von ungewaschenem Boden			Bei Verwendung von mit HCl gewaschenem Boden			
Probe N:o	Aufschlämmungsflüssigkeit	pH	$\varkappa \times 10^6$	$\varkappa \times 10^6$ der wässrigen Aufschlämmung und der Aufschlämmungsflüssigkeit zusammen	pH	$\varkappa \times 10^6$	$\varkappa \times 10^6$ der wässrigen Aufschlämmung und der Aufschlämmungsflüssigkeit zusammen	Der Anteil der H·-Ionen an der elektr. Leitfähigkeit in einer Lösung mit gleichem pH
A 944	H_2O	5.36	260		3.15	188		220
	0.003-n. K_2SO_4 .				2.85	600	556	440
	0.01 » .	5.15	1 170	1 417	2.67	1 510	1 345	665
	0.03 » .	5.06	2 950	3 470	2.59	3 460	3 398	800
	0.1 » .	4.98	8 500	9 760	2.59	9 300	9 688	800
	0.003-n. KCl ..				2.74	865	565	565
	0.003-n. $CaCl_2$ ..	5.12	555	587	2.64	671	515	715
A 994	H_2O	5.76	68		3.78	45		52
	0.003-n. K_2SO_4 .				3.42	331	413	119
	0.01 » .	5.20	935	1 225	3.28	970	1 202	163
	0.03 » .	5.12	2 660	3 278	3.16	2 670	3 255	215
	0.1 » .	4.99	8 520	9 568	3.17	8 150	9 545	210
	0.003-n. KCl				3.31	437	422	152
	0.01 » .	5.10	1 130	1 293	3.09	1 200	1 270	254
	0.003-n. $CaCl_2$ ..	5.32	341	395	3.22	353	372	188
	0.01 » ..	5.08			3.04	1 070	1 079	280
A 1103	H_2O	5.51	157		3.73	75		59
	0.003-n. K_2SO_4 .				3.34	509	443	142
	0.01 » .	5.32	1 130	1 314	3.15	1 270	1 232	220
	0.03 » .	5.20	3 200	3 367	3.03	3 230	3 285	290
	0.1 » .	5.14	9 590	9 657	2.98	9 630	9 575	325
	0.003-n. KCl ...				3.30	527	452	156
	0.003-n. $CaCl_2$ ..	5.25	445	484	3.07	448	402	265
A 1106	H_2O	4.35	3 560		3.59	64		
	0.003-n. $CaCl_2$ ..	4.28	3 790		3.04	403	391	280

auch in den meisten anderen Fällen so gross ist, dass der auf den Teil der übrigen Ionen entfallende Wert offenbar viel zu gering ist.

Obgleich also bei Abschätzung der Konzentration dieser anderen Ionen auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit die Konzentration der H·-Ionen nur als Bruchteil jener [H·] zu berechnen ist, die dem pH der Aufschlämmung entspricht, so beweisen doch die Zahlen in Tabelle VIII deutlich, dass auch die mit Säure ausgewaschenen Böden eine grössere Verringerung des Ionengehaltes verursachen, wenn sie mit K_2SO_4-Lösung als wenn sie mit KCl-Lösung behandelt werden.

Als weiteren Grund für die geringere elektrische Leitfähigkeit und Azidität der Sulfataufschlämmungen im Vergleich zu den Chlorid- und Nitrataufschlämmungen kann man den Umstand ansehen, dass die SO_4''-Ionen, wie MATTSON (1927 b) nachgewiesen hat, besser auf den Oberflächen der positiven Bodenkolloide adsorbiert werden als die Cl'- und NO'_3-Ionen, also wahrscheinlich mehr OH'-Ionen von dort in die Lösung drängen als die letzterwähnten.

Wenn die im Vergleich zu den Chlorid- und Nitrataufschlämmungen geringere Azidität der Sulfataufschlämmungen auf den oben angenommenen Gründen beruht, so müsste man bei Verwendung von Oxalatlösungen Aufschlämmungen mit noch höherem pH erhalten; denn Ca-Oxalat ist noch weniger löslich als Ca-Sulfat und HC_2O_4' noch schwächer dissoziierbar als HSO_4'. So verhielt es sich auch bei der Untersuchung folgender Bodenproben: 1) der mit KCl ausgewaschene Boden A 884, 2) der mit KCl ausgewaschene A 1468, 3) der mit $CaCl_2$ ausgewaschene A 1468 und 4) der unausgewaschene A 1468. Als je 20 g Boden eine Stunde lang mit 100 ccm 0.1-norm. K-Oxalatlösung geschüttelt wurden, waren die pH-Werte der entstandenen Aufschlämmungen in der obigen Reihenfolge: 7.23, 7.13, 7.03 und 6.95. Der Umstand, dass die mit KCl gewaschenen Böden ebenso hohe, ja noch höhere Werte ergaben als die austauschfähiges Ca enthaltenden Proben, weist daraufhin, dass die Bildung von Ca-Oxalat jedenfalls nicht der Hauptgrund für die Höhe des pH-Wertes in Oxalataufschlämmungen ist.

Danach wollen wir uns der Betrachtung derjenigen Versuche zuwenden, deren Zweck es war, Aufschluss zu bekommen über dass Verhältnis zwischen der [K˙] und der [H˙] (bezw. [Ca˙˙] und [H˙]) einer Bodenaufschlämmung, wenn die Lösung so gut wie frei von andern Kationen ist. Diese Versuche lassen sich in 2 Abschnitte teilen, je nachdem dabei mit HCl (A 944, 994, 1103, 1106) oder mit KCl (bezw. $CaCl_2$) gewaschene Böden (A 884, 1468) verwendet wurden.

Die graphische Darstellung der Resultate der ersteren Versuchsreihe wird erschwert durch den weiter oben besprochenen Umstand, dass man die [K˙] (bezw. [Ca˙˙]) der wässrigen Aufschlämmungen so saurer Böden nicht mit ausreichender Genauigkeit auf Grund ihres elektrischen Leitvermögens abschätzen kann. Deswegen kann von dem gegenseitigen Verhältnis der [K˙] und des pH-Wertes einer Bodenaufschlämmung eben nichts anderes gesagt werden, als dass auch nach diesen Versuchen die Ca˙˙-Ionen den »pH des Bodens» mehr herabzusetzen vermögen als die K˙-Ionen. Wenn bei Anwachsen der

$[Ca^{··}]$ auf das 10-fache der pH der Bodenaufschlämmung um 0.5 sinkt, so müsste beim Anwachsen der $[K^{·}]$ auf das 10-fache der pH— nach der Grösse des Unterschiedes zwischen den pH-Werten der KCl- und $CaCl_2$-Aufschlämmungen zu schliessen — etwa um 0.3—0.4 herabgesetzt werden.

Ich erwartete von der Versuchen, in denen mit KCl gewaschener Boden benutzt wurde, eine genauere Antwort auf diese Frage; denn dabei hätten die oben erwähnten Schwierigkeiten in der graphischen Darstellung der Resultate nicht eintreffen dürfen. Die Ergebnisse dieser Versuche waren jedoch unerwartet: Die pH/pK-Kurven, welche die Resultate (s. Tab. IX) graphisch darstellen, verlaufen allerdings geradlinig, wie auch zu erwarten war; aber diese Geraden bilden mit der x-Achse einen beträchtlich grösseren Winkel als die normale pH/pCa-Kurve, obgleich man gerade das gegenteilige Verhalten erwartet hätte. Während die Tangens des zuletzt erwähnten Winkels etwa 0.5 beträgt, ist sie bei den mit KCl ausgewaschenen Bodenproben A 884 und 1468 etwa 0.8 bezw. 0.7.

Das gleiche Resultat ergab auch ein anderer Versuch, über den sogleich berichtet werden wird.

Die Behandlung der mit $CaCl_2$ ausgewaschenen Bodenprobe A 1468 sowie der mit HCl ausgewaschenen und danach teilweise mit $Ca(OH)_2$ neutralisierten Probe A 1106 mit $CaCl_2$-Lösungen verschiedener Konzentrationen lieferte bei graphischer Darstellung der Ergebnisse Kurven, deren Richtung derjenigen der normalen pH/pCa-Kurven gleich war.

Wie vorher erwähnt, würden die elektrische Leitfähigkeit und der pH der Filtrate gemessen, die gewonnen wurden durch wiederholte Auswaschung der folgenden Bodenproben mit Wasser: die elektrolytreiche Bodenprobe A 1106, die mit KCl-Lösung ausgewaschenen Proben A 884 und A 1468 sowie die mit $CaCl_2$-Lösung ausgewaschene Probe A 1468. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. X dargestellt. Wir bemerken, dass beim Abnehmen der elektrischen Leitfähigkeit der Filtrate der pH in der Weise wächst, dass man, bei graphischer Darstellung der Zahlen, eine Linie erhält, die einigermassen mit derjenigen Linie gleichgerichtet ist, welche die Abhängigkeit des pH bei Aufschlämmungen des gewaschenen Bodens selbst von dem Logarithmus ihrer Elektrolytenkonzentration darstellt. Diese Linien verlaufen jedoch so, dass die »Waschwasserlinie» um mehrere pH-Zehntel oberhalb der »Aufschlämmungslinie» liegt. Dies beruht auf der weiter unten ausführlicher zu behandelnden Tatsache, dass man bei der Messung des »pH des Bodens» unter

Tabelle IX.

Einfluss des Auswaschens mit KCl, $CaCl_2$ oder H_2O auf den pH-Wert von Bodenaufschlämmungen in Wasser und in Salzlösung.

Probe N:o	Boden g/100 ccm	Aufschlämmungs-flüssigkeit	pH	$\varkappa \times 10^6$	[K] $\times 10^3$	[½Ca] $\times 10^3$	log [K] +3	log [½Ca] +3
A 884, mit KCl ausgewaschen	5	H_2O	7.09	46	0.36		—0.45	
	10	»	6.86	84	0.66		—0.18	
	20	»	6.67	138	1.09		0.04	
	»	0.01-n. KCl	5.87	1 245	10.1		1.05	
	»	0.1 »	5.11				2.00	
	»	1.0 »	4.57				3.00	
	»	0.1-n. K_2SO_4	5.28				2.00	
A 1468, mit KCl ausgewaschen	5	H_2O	6.94	127	1.00		0.00	
	10	»	6.87	210	1.66		0.22	
	20	»	6.72	333	2.65		0.42	
	40	»	6.52	547	4.40		0.64	
	20	0.01-n. KCl........	6.27				1.10	
	»	0.1 »	5.59				2.01	
	»	0.1-n. K_2SO_4	5.64				2.01	
A 1468, mit $CaCl_2$ ausgewaschen	5	H_2O	6.20	19		0.17		—0.78
	10	»	6.20	30		0.26		—0.59
	20	»	6.20	42		0.37		—0.44
	»	0.01-n. $CaCl_2$	5.42					1.01
	»	0.1 »	5.03					2.00
	»	0.1-n. K_2SO_4	5.34					
A 1106, mit H_2O ausgewaschen	10	H_2O	5.37	72	0.56	0.63	—0.24	—0.20
	»	0.003-n. $CaCl_2$	4.75	298		2.73		0.56
	»	0.01 »	4.37	1 053		10.2		1.03
	»	0.03 »	4.10					1.49
	»	0.1 »	3.90					2.00
	»	0.01-n. KCl	4.81	1 215	9.8		1.00	
	»	0.03 »	4.56				1.49	
	»	0.1 »	4.35				2.00	
	»	0.01-n. KCl } 0.01-n. $CaCl_2$ }	4.30					
	»	0.05-n. KCl. } 0.05-n. $CaCl_2$ }	4.01					
A 1106, mit HCl ausgewaschen; zugesetzt 1.95 Milliäqu. $Ca(OH)_2$ pro 10 g Boden.	10	H_2O	5.32	103		0.92		—0.04
	»	0.003-n. $CaCl_2$	4.94	380		3.52		0.59
	»	0.01 »	4.87					1.04
	»	0.03 »	4.72					1.49
	»	0.1 »	4.40					2.00

Verwendung eines klaren Bodenextraktes, also z. B. eines Filtrates, im allg. einen Wert erhält, der dem Neutralpunkt näher liegt als bei Verwendung einer Bodenaufschlämmung.

Tabelle X.

Elektrische Leitfähigkeit und pH von nach einander beim Auswaschen der Bodenproben mit H_2O gewonnenen Filtraten.

Bodenprobe und ihre Behandlung	Filtrat N:o	pH	$\varkappa \times 10^6$	$[K] \times 10^3$	$[½ Ca] \times 10^3$	log [K] +3	log [½ Ca] +3
A 884. Der mit KCl ausgewaschene Boden wurde 4 mal mit 200 ccm H_2O gewaschen.	1	5.39	23 000	ca 220		2.34	
	2	6 07	6 890	60.4		1.81	
	3	6.39	1 500	12.2		1.09	
	4	6.59	529	4.25		0.63	
A 1468. Der mit KCl ausgewaschene Boden wurde 5 mal mit 200 ccm H_2O gewaschen.	1	5.72	27 100	ca 270		2.55	
	2	6.05	10 200	91		1.96	
	3	6.38	2 950	24.9		1.39	
	4	6.69	800	6.46		0.82	
	5	7.03	455	3.63		0.56	
A 1468. Der mit $CaCl_2$ ausgewaschene Boden wurde 3 mal mit 200 ccm H_2O gewaschen.	1	5.60	7 510		83		1.92
	2	5.68	2 260		22.7		1.36
	3	5.96	515		4.81		0.68
A 1106. 120 g Boden wurde 5 mal mit 250 ccm H_2O gewaschen.	1	4.52	9 170	81.4	104	1.91	2.02
	2	4.69	3 130	26.4	32.3	1.42	1.51
	3	5.00	1 130	9.2	10.8	0.96	1.04
	4	5.37	290	2.30	2.64	0.36	0.42
	5	5.70	167	1.32	1.52	0.12	0.18

Die Einwirkung des Auswaschens mit Wasser oder Salzlösungen auf die Azidität des Bodens werden wir erst in anderem Zusammenhange besprechen.

8. Der Einfluss von Kationengemischen auf den pH einer Bodenaufschlämmung.

Hiernach wollen wir einige Versuche betrachten, deren Zweck war, die Frage zu klären, wie der pH einer Bodenaufschlämmung von deren Elektrolytgehalt abhängt in dem Falle, dass die Lösung gleichzeitig mehrere verschiedene Kationen enthält. Einige dieser Versuche beleuchten überdies die im Vorhergehenden behandelte Frage von der Abhängigkeit des pH von der Konzentration der einzelnen Kationen.

Wie oben im Vorbeigehen angedeutet wurde, wird eine Bodenaufschlämmung in KCl-Lösung neben $K^{\cdot}$- und $H^{\cdot}$-Ionen mehr oder weniger reichlich auch andere Kationen, besonders $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen enthalten, was die Frage nach der Abhängigkeit des pH einer Aufschlämmung von der Konzentration der Aufschlämmungsflüssigkeit

kompliziert. Denn abgesehen davon, dass man ohne Analyse nicht wissen kann, wie gross die [Ca¨], [Mg¨] u. s. w. der Aufschlämmung sein wird, kann man selbst wenn diese Konzentrationen bekannt wären, nicht ohne weiteres berechnen, wie gross der pH der Aufschlämmung sein wird, auch wenn das Verhältnis zwischen dem pH und der Konzentration eines jeden in Frage kommenden Kations bei der Anwesenheit von einzelnen unter diesen Kationen genau bekannt wäre.

Unter den Versuchen, in welchen der Einfluss von Kationengemischen auf den »pH des Bodens» untersucht wurde, möge zunächst der folgende erwähnt werden, welcher schon im Zusammenhang mit den vorbereitenden Neutralsalzversuchen angestellt wurde:

20 ccm (=8.6 g) mit Salzsäure und Wasser ausgewaschener Torfboden T 4 c wurde in je 80 ccm Wasser und verschiedenen Salzlösungen geschüttelt und der pH der erhaltenen Aufschlämmungen gemessen. Die Ergebnisse waren folgende:

Aufschlämmungsflüssigkeit	H_2O	0.001-n.	0.0025-n.	0.01-n.	0.1-n.	1.0-n.	0.0025-n.			0.0025-n. $CaCl_2$ 0.0025-n. $BaCl_2$ 0.0025-n. KCl 0.0025-n. NaCl
		$CaCl_2$					$BaCl_2$	KCl	NaCl	
pH	4.63	4.31	4.19	3.85	3.50	3.25	4.19	4.34	4.42	4.00
log [½Ca]+3	—0.57	0.10	0.44	1.01	2.00	3.00				

Die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Aufschlämmung betrug 31×10^{-6}, was einer 0.00027-norm. $CaCl_2$-Lösung entspricht.

Wie man sieht, setzten Na˙ und K˙ den pH weniger herab als Ca¨ und Ba¨. Die beiden letzteren erniedrigten ihn um den gleichen Betrag, Na˙ etwas weniger als K˙. Wenn als Aufschlämmungsflüssigkeit eine Lösung verwendet wurde, die bezüglich aller vier Kationen 0.0025-norm. war, ergab sich der pH-Wert 4.00.

Aus der pH/pCa-Kurve, welche die Resultate der Aufschlämmungen in $CaCl_2$-Lösung veranschaulicht, ersieht man, dass man zur Verminderung des pH auf 4.00 eine ca 0.005-norm. $CaCl_2$-Lösung braucht. In diesem Falle hat also keines der vier Kationen allein den pH so stark herabsetzen können wie alle vier zusammen. —

Um zu erforschen, wie sich der pH einer Bodenaufschlämmung in $CaCl_2$-Lösung verändert, wenn ein Teil der Ca¨-Ionen der Lösung durch K˙-Ionen ersetzt wird, behandelte ich, wie aus den Tabb. VII und IX ersichtlich, einige Bodenproben (die mit HCl ausgewaschenen Proben A 944 und A 1106 sowie die mit Wasser ausgewaschene Probe A 1106) ausser mit verschieden konzentrierten $CaCl_2$- und

KCl-Lösungen auch mit einer Lösung, die sowohl in Bezug auf KCl wie auf $CaCl_2$ 0.05- (bezw. 0.01-) normal war. Der Vergleich von den pH-Werten dieser Aufschlämmungen mit denjenigen der reinen 0.1- (bezw. 0.02-) norm. $CaCl_2$- und KCl-Lösungen ergibt, dass die teilweise Ersetzung von $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen durch $K^{\cdot}$-Ionen den pH erhöht und die teilweise Ersetzung der $K^{\cdot}$-Ionen durch $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen den pH erniedrigt hat. Dass die Veränderungen sich in dieser Richtung bewegen würden, war vorauszusehen, aber ihre Grösse konnte man nicht im voraus erraten. Aus untenstehender Zusammenstellung, in welcher die diesbezüglichen Ergebnisse aus den Tabellen VII und IX vereinigt und dabei zur Erleichterung des Vergleiches noch gewisse, durch Interpolation berechnete Werte (mit einem * bezeichnet) aufgenommen worden sind, ersieht man, dass, wenn die Hälfte der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen der Aufschlämmungsflüssigkeit durch $K^{\cdot}$-Ionen ersetzt wird, der pH der Aufschlämmung weniger steigt, als er abnimmt, wenn die Hälfte der $K^{\cdot}$-Ionen durch $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen ersetzt wird.

Bodenprobe	pH, wenn die Aufschlämmungsflüssigkeit ist									
	KCl				$CaCl_2$				0.05-n. KCl + 0.05-n. $CaCl_2$	0.01-n. KCl + 0.01-n. $CaCl_2$
	0.1-n.	0.05-n.	0.02-n.	0.01-n.	0.1-n.	0.05-n.	0.02-n.	0.01-n.		
Mit HCl ausgew. A 944	2.36	2.40*			2.18	2.23*			2.23	
» » » A 1106	2.92	2.99*			2.72	2.77*			2.81	
» H_2O » A 1106	4.35	4.47*	4.65*	4.81	3.90	4.01*	4.20*	4.37	4.01	4.30

Wenn zu einer Bodenaufschlämmung, die bezügl. $CaCl_2$ 0.05-normal ist, noch so viel KCl hinzugesetzt wird, dass die Lösung auch in Bezug darauf 0.05-normal wird, dann nimmt der pH der Aufschlämmung nicht gerade dabei ab, wohingegen ein entsprechender $CaCl_2$-Zusatz zu einer KCl-Aufschlämmung den pH merklich herabsetzt.

Da die oben beschriebenen Versuche noch keine auch nur annähernd klare Antwort auf die Frage gaben, wie die Neutralsalzgemische den pH einer Bodenaufschlämmung erniedrigen, habe ich noch untersucht, wie Ca-, Mg- K- und Na-Chloride, einzeln und gemeinschaftlich verwendet, den pH der Aufschlämmung eines auf besondere Art behandelten Bodens erniedrigen.

Mit dieser Versuchsreihe wollte ich Klarheit darüber gewinnen, wie der den pH einer Bodenaufschlämmung erniedrigende Einfluss eines bestimmten Kations von den anderen austauschfähigen Kationen (ausser $H^{\cdot}$-Ionen) des Bodens abhängig ist. Auf diesem Wege war am besten zu ermitteln, ob die verschiedenen Kationen

beim Verdrängen von $H^{\cdot}$-Ionen aus dem Boden in die Lösung einander unterstützen, oder ob dieselben sozusagen nur »ihre eigene Partei halten», d. h. ob die Verteilung der $H^{\cdot}$-Ionen zwischen der Flüssigkeit und den Oberflächen der Bodenteilchen nur auf der Verteilung der anderen Kationen, nicht aber auf deren Anzahl und absoluten Menge beruht. Wenn die letztere Alternative stichhaltig ist, dann müsste die Grösse der Erniedrigung des pH einer Bodenaufschlämmung unter der Einwirkung eines Salzzusatzes wesentlich davon abhängen, um wieviel der Salzzusatz die Konzentration der Lösung an Kationen dieses Salzes relativ vermehrt. Dies wiederum hängt davon ab, wieviel andere Kationen im austauschfähigen Zustande der Boden enthält. Wenn wir z. B. mit verdünnter $CaCl_2$-Lösung einen Boden behandeln, welcher »adsorptiv gebunden» ausser (mehr oder weniger zahlreichen) $H^{\cdot}$-Ionen nur $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen enthält, so treten $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen aus der Lösung sowohl im Austausch gegen $H^{\cdot}$-Ionen als namentlich auch gegen $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen; aber wenn wir den gleichen Boden mit einer ebenso verdünnten $MgCl_2$-Lösung behandeln, so wird die $[Mg^{\cdot\cdot}]$ der Lösung vermindert nur um die geringe Menge, die beim Eintausch der zur Erhaltung des Gleichgewichtes erforderlichen $H^{\cdot}$-Ionenmenge in die Lösung verbraucht wird. In letzterem Falle ist die $[Mg^{\cdot\cdot}]$ der Lösung bei Gleichgewicht annähernd ebenso gross wie im ersteren Falle die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ und $[Mg^{\cdot\cdot}]$ zusammengenommen, wenn nicht irgendwelche Lösungs- oder Ausfällungsphänomene, worüber Näheres weiter unten, Veränderungen im Elektrolytgehalt der Lösung verursachen.

Falls die verschiedenen Kationen einander beim Verdrängen der $H^{\cdot}$-Ionen aus dem Boden nicht unterstützen, so müsste, sollte man meinen, in diesem Falle das Mg-Salz, wenigstens in sehr schwacher Konzentration, den pH mehr herabsetzen als Ca-Salz derselben Konzentration, und überhaupt müssten in solchen Fällen, wo der Boden ausser $H^{\cdot}$-Ionen nur ein Kation »adsorptiv gebunden» enthält, die Salze gerade dieses Kations — wenigstens bis zu einer gewissen Konzentration — den pH mehr herabsetzen als andere Neutralsalze. Falls dagegen die einzelnen Kationen einander beim Verdrängen der $H^{\cdot}$-Ionen aus dem Boden in die Lösung unterstützen, dann dürfte die Reihenfolge, in welcher die Salze der verschiedenen Kationen den pH der Bodenaufschlämmung erniedrigen, nicht von der Art der im Boden enthaltenen Kationen abhängen.

In der hierauf bezüglichen Versuchsreihe verwandte ich einen humosen Lehmboden E 21, den ich zunächst so behandelte, dass er ausser $H^{\cdot}$-Ionen so gut wie ausschliesslich nur ein einziges Kation anderer Art, nämlich $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$ oder $Na^{\cdot}$, »adsorptiv gebunden»

enthielt. Zu dem vorgelegten Zweck benutzte ich diesmal kein Auswaschen mit Salzlösungen, sondern den Kunstgriff, die Bodenprobe zuerst mittels HCl zu entbasen und dann teilweise mit der Base zu neutralisieren, deren Kationen einen Teil der $H^{\cdot}$-Ionen des Bodens ersetzen sollten. Genauer gesagt, wurden diese Vorbehandlung des Bodens und der Versuch selbst in folgender Weise ausgeführt:

2 kg Boden (E 21) wurden, teils mittels Dekantieren, teils mittels Filtrieren ausgewaschen, zunächst mit 0.05-norm. HCl, bis aus dem Boden keine nenneswerten Mengen $Ca^{\cdot\cdot}$ mehr in Lösung gingen, und danach mit Wasser, bis sich im Filtrat kein Cl' mehr nachweisen liess [1]). Dann wurde der Boden bei Zimmertemperatur getrocknet, gemahlen und sorgfältig durchgemischt. Von dem so entbasten Boden wurden in 57 Flaschen je 8.0 g abgewogen, zu 52 dieser Flaschen 1 Milliäqu. Base zugesetzt, nämlich $Ca(OH)_2$, KOH, NaOH und MgO in je 13 Flaschen. Die letzterwähnte Base wurde durch Wägung gemessen, die übrigen wurden als 0.04-norm. Lösungen gegeben. 5 Flaschen wurden ohne Basenzusatz gelassen. Nach Auffüllen der passenden Wassermenge wurden alle Flaschen eine Stunde lang geschüttelt. Hierauf wurde soviel von der jeweiligen Salzlösung — $CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl bezw. NaCl — zugesetzt, dass die Lösung hinsichtlich des Salzes 0.001-, 0.003- bezw. 0.01-norm. wurde und die Flüssigkeitsmenge im ganzen 80 ccm betrug. Ein Teil der Flaschen wurde ohne Salzzusatz gelassen. Danach wurde noch eine Stunde im Apparat geschüttelt und am folgenden Tage noch kurze Zeit mit der Hand. Am dritten Tage wurden die elektrische Leitfähigkeit und der pH der Aufschlämmungen gemessen. Ferner wurde noch bestimmt der pH einiger Gemische von den mittels der grössten Salzkonzentrationen (0.01-norm.) erhaltenen Aufschlämmungen, indem je zwei derselben vereinigt wurden, immer je 10 cm von jeder, wobei diese Aufschlämmungen immer unmittelbar vor dem Pipettieren durchgeschüttelt wurden.

Die Resultate ersieht man aus den Tabellen XI und XII.

Diese Resultate sind in mehr als einer Beziehung interessant.

Wie aus den in Kol. 5 der Tab. XI befindlichen Zahlen hervorgeht, vermehrt ein Basenzusatz die elektrische Leitfähigkeit der Bodenaufschlämmung, $Ca(OH)_2$ und MgO zwar nur geringfügig (von 34.3×10^{-6} auf 42.3×10^{-6}, bezw. auf 47.0×10^{-6}), die Alkalihydroxyde aber beträchtlich (KOH auf 176×10^{-6} und NaOH

[1]) Salzsäure wurde alles in allem 15.5 Liter verwendet und Wasser 16.0 Liter.

auf 212×10^{-6}). Letzteres dürfte wohl wenigstens z. T. darauf beruhen, dass die Alkalisalze der sog. Humussäuren mehr oder weniger löslich sind, was man auch aus der braunen Farbe der erwähn-

Tabelle XI.

Einfluss der Ca-, Mg-, K- und Na-Chlorid-Zusätze auf die pH-Werte der Aufschlämmungen von H-, Ca-, Mg-, K- und Na-Böden.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Verwendete Base (1 Milliäqu. pro 8 g Boden)	Als Aufschlämmungsflüssigkeit verwendete Salzlösung	Konzentration des Salzes in Milliäqu./l	pH der Aufschlämmung	Elektrisches Leitvermögen der Aufschlämmung $\varkappa_{18} \times 10^6$	Aus dem elektr. Leitvermögen berechnete Elektrolytenkonzentration der Aufschlämmung in Millinormalität, wenn angenommen wird, dass die Elektrolyten bestehen aus			
					$CaCl_2$	$MgCl_2$	KCl	NaCl
—	—	—	3.82	34.3	0.30			
—	$CaCl_2$	10	3.27	1 150	11.2			
—	$MgCl_2$	10	3.34	1 110	10.8	11.4		
—	KCl	10	3.34	1 320			10.8	
—	NaCl	10	3.63	1 100				10.8
$Ca(OH)_2$	—	—	5.57	42.3	0.37			
	$CaCl_2$	1	5.25	149	1.34			
	»	3	5.08	358	3.32			
	»	10	4.88	1 075	10.4			
	$MgCl_2$	1	5.35	143	1.29	1.36		
	»	3	5.18	350	3.24	3.42		
	»	10	5.01	1 035	10.0	10.6		
	KCl	1	5.38	150	1.35		1.18	
	»	3	5.24	373	3.46		2.97	
	»	10	5.04	1 175	11.5		9.6	
	NaCl	1	5.46	143	1.29			1.35
	»	3	5.38	351	3.25			3.36
	»	10	5.28	1 060	10.3			10.4
MgO	—	—	5.82	47.0		0.44		
	$CaCl_2$	1	5.60	148	1.34	1.41		
	»	3	5.43	351	3.25	3.43		
	»	10	5.14	1 050	10.2	10.8		
	$MgCl_2$	1	5.58	143		1.37		
	»	3	5.45	340		3.32		
	»	10	5.26	1 020		10.4		
	KCl	1	5.64	149		1.42	1.18	
	»	3	5.50	360		3.52	2.87	
	»	10	5.22	1 150		11.9	9.4	
	NaCl	1	5.73	146		1.40		1.38
	»	3	5.66	349		3.41		3.34
	»	10	5.50	1 050		10.8		10.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
KOH	—	—	6.25	176			1.39	
	$CaCl_2$	1	5.99	279	2.55		2.21	
	»	3	5.65	493	4.61		3.95	
	»	10	4.97	1 235	12.1		10.1	
	$MgCl_2$	1	6.04	278		2.70	2.20	
		3	5.80	463		4.56	3.71	
	»	10	5.13	1 200		12.4	9.8	
KOH	KCl	1	6.07	293			2.32	
	»	3	5.88	510			4.10	
	»	10	5.56	1 320			10.8	
	NaCl	1	6.13	288			2.29	2.75
	»	3	5.96	497			3.99	4.79
	»	10	5.68	1 200			9.8	11.9
NaOH	—	—	6.52	212				2.01
	$CaCl_2$	1	6.39	297	2.73			2.83
	»	3	6.15	473	4.42			4.55
	»	10	5.40	1 090	10.6			10.7
	$MgCl_2$	1	6.41	284		2.75		2.70
	»	3	6.17	479		4.72		4.62
	»	10	5.52	1 090		11.2		10.7
	KCl	1	6.42	308			2.45	2.94
	»	3	6.26	488			3.91	4.70
	»	10	5.81	1 160			9.5	11.4
	NaCl	1	6.43	302				2.88
	»	3	6.28	486				4.68
	»	10	6.00	1 160				11.4

Tabelle XII.

Einfluss der Salzgemische auf die pH-Werte der Aufschlämmungen von H-, Ca-, Mg-, K- und Na-Böden.

Die Aufschlämmungsflüssigkeit war zusammen 0.01-norm. folgenden Salzen gegenüber	pH der Aufschlämmung, wenn zur Neutralisation verwendet war				
	—	$Ca(OH)_2$	MgO	KOH	NaOH
$CaCl_2$	3.27	4.88	5.14	4.97	5.40
$MgCl_2$	3.34	5.01	5.26	5.13	5.52
KCl	3.34	5.04	5.22	5.56	5.81
NaCl	3.63	5.28	5.50	5.68	6.00
$CaCl_2 + MgCl_2$	3.32	4.91	5.20	5.04	5.39
$CaCl_2$ + KCl	3.27	4.94	5.19	5.11	5.54
$CaCl_2$ + NaCl	3.38	5.03	5.26	5.19	5.75
$MgCl_2$ + KCl	3.32	4.97	5.21	5.26	5.58
$MgCl_2$ + NaCl	3.41	5.07	5.37	5.34	5.75
KCl + NaCl	3.43	5.13	5.32	5.60	5.86

ten Aufschlämmungen schliessen kann[1]). Wie aus den in den Kolumnen 6—9 der Tab. XI dargestellten Zahlen hervorgeht, rufen die Salzzusätze in diesen Aufschlämmungen eine Ausfällung (oder Dispersitätsverminderung) hervor. Dagegen in den Fällen, wo $Ca(OH)_2$ und MgO als Neutralisatoren verwendet wurden, hat der Salzzusatz offenbar in der Hauptsache nur einen Ionenumtausch herbeigeführt.

Was alsdann die pH-Werte der Aufschlämmungen betrifft, so können wir erstens die schon früher bekannte Tatsache[2]) bestätigen, dass gleiche Mengen verschiedener Basen den »pH des Bodens» verschieden hoch erhöhen. Während 1 Milliäqu. $Ca(OH)_2$ pro 8 g Boden pH auf den Wert 5.57 erhöhte, betrug der entsprechende Wert bei Verwendung von MgO=5.82, bei Verwendung von KOH=6.25 und bei Verwendung von NaOH=6.52. Den Einfluss der Salzzusätze auf die pH-Werte der Bodenaufschlämmungen ersieht man am besten aus Abb. 7, auf der die erhaltenen Resultate in der früher angegebenen Weise graphisch dargestellt worden sind. Wir bemerken zunächst, dass die untersuchten Kationen den pH in allen Fällen, also unabhängig davon, welche Kationen der Boden von vornherein enthielt, in folgender Reihenfolge erniedrigen: $Ca^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot}$. Ferner bemerken wir, dass die durch einen gewissen Salzzusatz bewirkte Erniedrigung umso grösser ist, je höher der ohne Salzzusatz ermittelte pH der betreffenden Bodenaufschlämmung ist, also am grössten bei Na-Boden und am kleinsten bei Ca-Boden. So beträgt die Tangens des Winkels zwischen der x-Achse und z. B. der NaCl-Kurve bei Na-Boden ca 0.7, bei K-Boden ca 0.6, bei Mg-Boden ca 0.3 und bei Ca-Boden ca 0.2. Dass Salzzusätze den pH der Aufschlämmungen von Na- und K-Böden mehr erniedrigen *müssen* als derjenigen von Ca- und Mg-Böden, ist die natürliche Folge davon, dass der pH im ersteren Falle höher ist als im letzteren. Dies erhellt am besten aus Folgendem: Wenn zu irgendeiner Bodenaufschlämmung äquivalente Mengen von z. B. $Ca(OH)_2$ und NaCl hinzugefügt werden, so wird das Endresultat ungefähr dasselbe sein wie bei Zugabe der gleichen Ionen in Form von NaOH und $CaCl_2$. Bei den in Rede stehenden Versuchen war allerdings selbst der grösste der verwendeten Salzzusätze (80 ccm 0.01-norm. Lösung) nicht so gross wie der verwendete Ba-

[1]) Möglicherweise kann die durch Basenzusatz bewirkte Vermehrung der elektrischen Leitfähigkeit der Bodenaufschlämmung zum Teil auch darauf beruhen, dass die hinzugefügten OH′-Ionen in die Lösung Anionen drängen, welche auf den Oberflächen der positiven Bodenkolloide »adsorbiert» gewesen sind. Auf diese Frage kommen wir weiter unten zurück (s. S. 137).

[2]) S. z. B. Bradfield (1923), Crowther (1925), Hissink und van der Spek (1926), Tuorila (1926 u. 1928) und Remesow (1929 a).

senzusatz (=1 Milliäqu.), aber mittels graphischer Extrapolation kann man den bei Verwendung von 80 ccm 0.0125-norm. Salzlösung (=1 Milliäqu. Salz) entstehenden Wert des pH feststellen. So hätte man bei Ca-Boden in 0.0125-norm. NaCl-Lösung 5.26 als pH-Wert gefunden. Da Na-Boden in der entsprechenden $CaCl_2$-Lösung einen we-

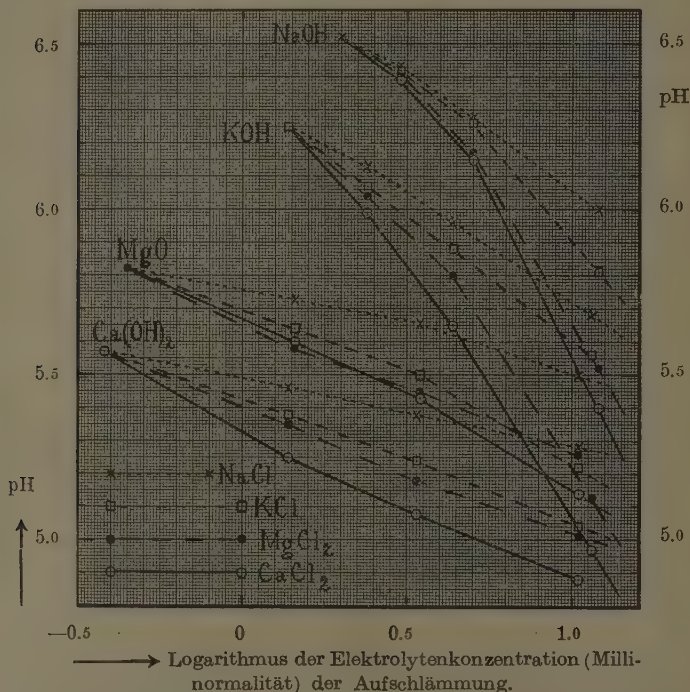


Abb. 7. Einfluss der Ca-, Mg-, K- und Na-Chlorid-Zusätze auf die pH-Werte der Aufschlämmungen von H-, Ca-, Mg,- K- und Na-Böden.

nigstens annähernd gleichen pH ergeben sollte, und da der pH der wässrigen Aufschlämmung desselben Bodens sogar 6.52 beträgt, so ist es klar, dass der $CaCl_2$-Zusatz den pH bei Na-Boden bedeutend erniedrigen muss. Aus Abb. 7 ersehen wir, dass Na-Boden in 0.0125-norm. $CaCl_2$-Lösung den pH-Wert 5.25 ergibt. In diesem Falle stimmen also die pH-Werte der auf verschiedene Weise erhaltenen Aufschlämmungen gut überein. Auch in anderen Fällen ist die Übereinstimmung verhältnismässig gut. Da die Extrapolation jedoch die Genauigkeit der Resultate vermindert, so wurde ein neuer Versuch speziell zur Klärung gerade dieser Frage angestellt.

8 g entbaster Boden E 21 wurde zunächst eine Stunde mit 30 ccm einer Lösung behandelt, welche 0.8 mg-äqu. Base ($Ca(OH)_2$, KOH bezw. NaOH) enthielt, alsdann 50 ccm einer 0.016-norm. Salzlösung (=0.8 mg-äqu. Salz) zugesetzt, eine Stunde geschüttelt, über Nacht stehen gelassen sowie die elektrische Leitfähigkeit und der pH gemessen. Die Resultate waren: (Tab. XIII).

Tabelle XIII.

Verwendete Base	Verwendete Salz	pH der Aufschlämmung	$\varkappa_{18} \times 10^6$
$Ca(OH)_2$	KCl	4.75	1 190
KOH	$CaCl_2$	4.69	1 230
$Ca(OH)_2$	NaCl	4.99	1 080
NaOH	$CaCl_2$	5.03	1 120
KOH	NaCl	5.45	1 180
NaOH	KCl	5.54	1 180

Wie man sieht, ist auch nach diesem Versuch der pH einigermassen unabhängig davon, ob der Boden erst mit einer Base XOH und dann mit einem Salz YCl oder erst mit der Base YOH und dann mit dem Salz XCl behandelt wurde, wenn nur von allen äquivalente Mengen verwendet wurden.

Hauptzweck der oben dargestellten Versuche war, wie erwähnt, zu ermitteln, ob die verschiedenen Kationen einander bei der Erhöhung der [$H^\cdot$] einer Bodenaufschlämmung unterstützen. Dass die untersuchten Salze den pH der Bodenaufschlämmung immer in der gleichen Reihenfolge erniedrigten, nämlich $CaCl_2 > MgCl_2 > KCl >$ NaCl, unabhängig davon, ob die Kationen des Salzes Gelegenheit hatten, gegen andere als $H^\cdot$-Ionen ausgetauscht zu werden, oder nicht, ist ein Umstand, der darauf hinweist, dass diese in die Lösung gekommenen »andern» Kationen auch Teil haben an der Erniedrigung des pH. Noch deutlicher geht dies hervor aus den Versuchen zur Ermittelung des pH in Bodenaufschlämmungsgemischen.

Beim Vermischen gleicher Volumina von zwei Bodenaufschlämmungen, hergestellt durch Behandlung desselben Bodens mit 0.01-norm. Lösung, die eine von Salz a, die andere von Salz b, müsste dies Gemisch identisch sein mit der Aufschlämmung des in Frage stehenden Bodens unter Verwendung einer Lösung, welche sowohl bezüglich a wie b 0.005-normal wäre. Wenn man die pH-Werte der in Tab. XII dargestellten derartigen Aufschlämmungsgemische vergleicht mit den pH-Werten von Aufschlämmungen, die man bei Verwendung der entsprechenden 0.005-norm. Salzlösung erhalten würde, pH-

Werte, welche am bequemsten aus den in Abb. 7 dargestellten Kurven abgelesen werden können, so bemerkt man, dass das Gemisch zweier Salze in allen Fällen einen niedrigeren pH ergibt als jede Komponente für sich allein. Der Einfluss von NaCl in solchen Gemischen ist bei Beteiligung eines beliebigen anderen Salzes sehr gering. Dagegen scheinen KCl und $MgCl_2$ bei gemeinsamer Verwendung den pH beträchtlich mehr zu erniedrigen als jedes für sich allein, in manchen Fällen sogar noch mehr als die 0.01-norm. Lösung jedes einzelnen.

Obgleich die oben dargestellten Versuche für die Auffassung zu sprechen scheinen, dass die einzelnen Kationen einander beim Verdrängen der $H^{\cdot}$-Ionen aus dem Boden in die Lösung unterstützen, sind sie doch keineswegs unvereinbar mit der Auffassung von der Verteilung der einzelnen Kationen zwischen Lösung und Oberflächen der Bodenteilchen, welche wir als die andere Alternative aufgestellt haben. Die genauere Erörterung dieser Frage muss jedoch auf das Kapitel über das Wesen der Bodenazidität verschoben werden.

B. Der Einfluss des Trocknens von Bodenproben, ihrer Aufbewahrung unter verschiedenen Verhältnissen und einiger anderer äusserer Faktoren auf die Azidität derselben.

1. Der Einfluss der Aufbewahrung von Bodenproben im lufttrokkenen Zustande auf die Azidität derselben.

Wie bei Erörterung von den Ergebnissen der vorbereitenden Versuche erwähnt, war kein deutlicher Unterschied nachzuweisen zwischen den von mir ermittelten pH-Werten und den früher in der Versuchsanstalt bei den gleichen Bodenproben gefundenen. Dabei betrug allerdings die Zeit zwischen den Messungen nur 1—3 Monate. Eine sicherere Antwort auf die Frage, ob die Aufbewahrung der Bodenproben in lufttrockenem Zustande die Azidität derselben beeinflusst, ergaben meine i. J. 1926 angestellten pH-Bestimmungen; denn unter den dabei verwendeten Bodenproben befanden sich über 20 solche, bei denen eine pH-Bestimmung ca ein Jahr früher ausgeführt worden war. Da ich nicht das gleiche Verhältnis Boden : Wasser benutzte, so sind die alten und neuen pH-Werte nicht unmittelbar miteinander vergleichbar. Doch können wir aus den in Tab. IV dargestellten Engebnissen durch Interpolation berechnen, welchen pH man erhalten haben würde, wenn auch bei den neuen Bestimmungen das alte Mischungsverhältnis (20 ccm Boden + 80 ccm Wasser) angewandt worden wäre. Einfacher ist es

indessen, den alten pH-Wert nur mit demjenigen pH-Wert zu vergleichen, der nach der neuen Bestimmung dem alten Elektrolytgehalt entspricht. Dies geschieht natürlich so, dass in das betreffende Koordinatensystem der pH-Wert der alten Bestimmung eingetragen wird, als Abszisse des aus dem elektrischen Leitvermögen der alten Bestimmung berechneten »pCa», und dass die Lage dieses Punktes verglichen wird mit der Kurve (gestrichelte Linie), welche die Abhängigkeit des pH von derjenigen Elektrolytenkonzentration anzeigt, die der Lösung zukommt, wenn auf die gleiche Wassermenge verschieden grosse Bodenmengen zur Anwendung kommen.

Aus der unten stehenden Tabelle (XIV), aus der 6. Kolumne, ersieht man, dass die sich aus den neuen pH-Bestimmungen ergebenden pH-Werte in den meisten Fällen ein wenig niedriger sind als diejenige der alten Bestimmungen. Die Unterschiede sind jedoch so geringfügig, dass dieselben nicht als Beweis für die Zunahme der Azidität der Bodenproben während der Aufbewahrungszeit gelten können. Derartige Unterschiede können ganz gut z. B. darauf beruhen, dass die früheren Bestimmungen an klareren Auszügen vorgenommen worden sind als die neuen. Wie wir unten sehen werden, kann nämlich auch dies das Ergebnis beeinflussen.

In der Tabelle XIV ist auch dargestellt, wieviel Elektrolyte nach der alten und nach der neuen Bestimmung aus dem Boden in Lösung gegangen sind bei Anwendung des Mischungsverhältnisses der alten Bestimmung. Wie man sieht, sind bei den neuen Bestimmungen im allg. ein wenig grössere Werte erhalten worden. Dies kann z. T. davon herrühren, dass bei den alten Bestimmungen nur eine halbe Stunde geschüttelt wurde, bei den neuen aber eine ganze Stunde.

Im Herbst 1928 unternahm ich neue pH- und Elektrolytgehaltbestimmungen an 24 Proben, die damals von den bei den vorbereitenden Neutralsalzversuchen benutzten übriggeblieben waren. Obgleich in diesem Falle ein Zeitraum von über 3 Jahren zwischen den Bestimmungen lag, hatte sich der pH, von einigen Ausnahmen abgesehen, nicht viel verändert: in 12 Fällen (= 50 %) war die Veränderung kleiner als 0.10, in 8 Fällen betrug sie zwischen 0.10 und 0.20, und nur in 4 Fällen war sie grösser als 0.20. Der neue pH-Wert war in manchen Fällen grösser, in anderen kleiner als der alte. Der Elektrolytgehalt war i. J. 1928 in fast allen Fällen ein wenig grösser als i. J. 1925. Am meisten hatte sich in den betreffenden Beziehungen die Probe A 965 verändert. Sie ergab nämlich als Resultat: pH = 4.68, Elektrolyte 1070 mg pro Liter Lösung, während 3 Jahre früher pH = 5.30 und Elektrolyte 46 mg/l gefunden wurden.

Tabelle XIV. Einfluss der Aufbewahrung von Bodenproben in lufttrockenem Zustande auf die Azidität derselben.

1	2	3	4	5	6
	Elektrolyte in mg/l nach der		pH		
Probe N:o	alten Bestimmung	neuen Bestimmung bei gleichem Mischungsverhältnis	nach der alten Bestimmung	dem alten Elektrolytgehalt entsprechend, nach der neuen Bestimmung	pH verändert bei Aufbewahrung der Probe
A 194	209	212	3.72	3.67	—0.05
283	15	23.4	5.93	5.92	—0.01
367	9.8	10.9	5.85	5.71	—0.14
439	397	472	4.98	4.98	0.00
646	124	127	4.48	4.29	—0.19
695	278	288	6.30	5.96	—0.34
719	38	44.5	4.61	4.59	—0.02
730	8	8.8	5.86	5.55	—0.31
737	555	681	5.74	6.00	+ 0.26
756	550	669	5.85	5.89	+ 0.04
787	37	39	4.39	4.24	—0.15
814	35	23.5	4.00	3.98	—0.02
819	20	22	5.99	5.96	—0.03
853	224	261	5.90	5.77	—0.13
865	1 090	1 350	4.21	4.04	—0.17
884	28	23	5.85	5.74	—0.11
887	21	18.2	6.12	5.88	—0.24
903	26	19.9	5.63	5.50	—0.13
916	20	13.4	5.65	5.47	—0.18
1059	449	518	4.46	4.37	—0.09
1087	12	14.7	5.39	5.44	+ 0.05
1094	345	378	3.81	3.72	—0.09
1106	1 350	1 463	4.60	4.46	—0.14
1153	69	77	6.04	5.75	—0.29
1468	61	60	5.90	5.91	—0.01

Die oben referierten Versuche sprechen also dafür, dass die Aufbewahrung in lufttrockenem Zustande die Azidität der Bodenproben nur in Ausnahmefällen beeinflusst.

2. Der Einfluss des Trocknens von Bodenproben auf die Azidität derselben.

a. Das Trocknen bei Zimmertemperatur.

Mehrere Forscher haben der Frage Beachtung geschenkt, ob bei Bestimmung des »pH des Bodens» frischer oder lufttrockener Boden zu verwenden sei. In dieser Sache sind ganz widersprechende Ansichten laut geworden. Während einige Forscher, wie z. B. Rost und Fieger (1923), Knickmann (1925), Tuorila (1926), Terli-

KOWSKI (1927) und AARNIO (1928 u. 1929), die Verwendung frischer Bodenproben empfohlen haben, da sich nach ihren Beobachtungen der »pH des Bodens» beim Trocknen der Proben sogar stark verändern kann und somit der bei getrocknetem Boden gefundene Wert den natürlichen Verhältnissen nicht mehr entspricht, sind andere Forscher, wie SHARP und HOAGLAND (1916), ARRHENIUS (1922), BURGESS (1922 a), CROWTHER (1925), TACKE und ARND (1926), BAVER (1927), BJILMANN und TOVBORG-JENSEN (1927), ARND und HOFFMANN (1928), TUORILA (1928) und BRENNER (1929), wiederum der Meinung, dass das Trocknen den genannten Wert nicht nennenswert beeinflusst, sodass es aus praktischen Gründen am besten ist, lufttrockene Proben zu verwenden.

Da die erwähnten Forscher nicht berücksichtigt haben, ob das Trocknen der Bodenproben die Menge der daraus sich lösenden Elektrolyte beeinflusst [1]), also auch nicht die Frage beantwortet haben, ob selbst in den Fällen, wo sich der »pH des Bodens» infolge des Trocknens verändert hat, auch die Azidität des Bodens verändert war, so nahm ich auch diese Frage in mein Untersuchungsprogramm auf.

Meine hierauf bezüglichen Versuche zerfallen in mehrere Gruppen, die sich von einander sowohl nach dem Ursprung der verwendeten Bodenproben als auch hinsichtlich des benutzten Untersuchungsverfahrens unterscheiden.

Die erste Gruppe umfasst die Bodenproben T 1—T 10. Bei T 1—T 7 handelt es sich um je 2 Proben, *a* und *b*, von denen die *a*-Proben Anfang Juli, die *b*-Proben später im Sommer oder im Herbst denselben Stellen des Feldes entnommen waren (s. Tab. II und S. 83). Unter diesen Proben waren mehrere verschiedene Bodenarten vertreten. Jede Probe wurde sogleich nach der Entnahme sorgfältig durchgemischt, und in 5 Flaschen wurden Bodenmengen abgewogen, die schätzungsweise 10 g lufttrockene Substanz enthielten; dann wurde soviel Wasser, bezw. $CaCl_2$-Lösung + H_2O zugesetzt, dass, wenn der Wassergehalt des Bodens richtig abgeschätzt war, insgesamt 100 ccm Flüssigkeit vorhanden waren, und dass die Konzentration der $CaCl_2$-Lösung 0.003-, 0.01-, 0.03- und 0.1-normal war. Dies verdünnte Mischungsverhältnis (10 : 100) wurde benutzt,

---

[1]) Mehrere andere Forscher (s. GUSTAFSON 1922) haben allerdings bemerkt, dass das Trocknen des Bodens zu Lufttrockenheit und zumal das Erhitzen desselben über 100° die Menge der in Wasser löslichen, sowohl organischen wie anorganischen Substanzen vermehrt, aber in diesen Untersuchungen ist wiederum der Azidität des Bodens und den darin möglicherweise eintretenden Veränderungen keinerlei Rechnung getragen.

um den von einer möglichen Fehlschätzung des Wassergehaltes des Bodens herrührenden Fehler möglichst klein zu machen [1]). Die Flaschen wurden dann eine Stunde lang geschüttelt, und es wurde auch sonst in der früher referierten Weise verfahren. — Zu dieser Gruppe gehört auch ein Versuch mit der in frischem Zustande an die Versuchsanstalt geschickten Probe B 238.

Der Wassergehalt der Proben wurde auf die Art bestimmt, dass die übriggebliebene Bodenmenge zunächst frisch gewogen, dann bei Zimmertemperatur zu Lufttrockenheit getrocknet und abermals gewogen wurde. Der Wassergehalt der frischen Proben ist in Tab. XV Kol. 2 dargestellt durch den prozentischen Verlust des frischen Bodens beim Eintrocknen zu Lufttrockenheit. Mit den lufttrockenen Proben wurde dann eine ähnliche Versuchsreihe ausgeführt unter Einhaltung des gleichen Mengenverhältnisses zwischen Flüssigkeit und Trockensubstanz wie bei den frischen Proben. In manchen Fällen wurden ausserdem auch noch andere Mischungsverhältnisse angewandt, wie aus der Tab. IV hervorgeht.

Die zweite Versuchsreihe über die betreffende Frage umfasst die Bodenproben B 453—468 sowie die Probe T 11. Die erwähnten B-Proben sind alle auf demselben Gute (Vakkila) in Süd-Pohjanmaa eingesammelt, repräsentieren aber verschiedene Bodenarten und umfassen sowohl Ackerkrumen- wie Untergrundsproben. Sie waren unmittelbar nach der Entnahme in Beutel gefüllt, die alsdann in eine Kiste gepackt wurden. Darin blieben sie 5 Tage bis zum Beginn der Versuche. Diese Versuchsreihe wurde sonst auf die gleiche Weise wie die vorhergehende ausgeführt, ausser dass von den frischen Proben nur wässrige Aufschlämmungen hergestellt und dabei grössere Bodenmengen (etwa 20 g Trockensubstanz pro 100 ccm Wasser, Moorböden weniger) benutzt wurden, sowie dass von allen lufttrockenen Proben mehrere wässrige Aufschlämmungen hergestellt wurden, indem auf die gleiche Wassermenge (100 ccm) verschieden grosse Bodenmengen (2.5 — 80 g) zugesetzt wurden.

Die dritte Versuchsreihe schliesst sich einer Untersuchung an, deren Zweck es war, festzustellen, wie die Azidität verschiedener Bodenproben durch ihre Aufbewahrung bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden während verschieden langer Zeit beeinflusst wird. Über das bei diesen Versuchen eingeschlagene Verfahren wird weiter unten berichtet.

Die vierte Untersuchungsreihe umfasst 143 Proben aus Leteensuo (Proben D 207—275, 582—635 und 861—880). Sie sind ver-

[1]) Bei Untersuchung der *b*-Proben von T 1 — T 7 wurden konzentriertere Mischungsverhältnisse benutzt.

schiedenartig [1]) gelehmten, gesandeten und gedüngten Versuchsparzellen auf Niederungsmoor entnommen. Bei diesen Proben wurde der Versuch folgendermassen angestellt: Die frische Probe, die sogleich nach der Entnahme aus dem Boden, in Pergamentpapier gewickelt und in eine Kiste verpackt, in die Versuchsanstalt geschickt worden war, wurde sorgfältig durchgemischt, 100 g davon abgewogen und in eine Flasche getan, 150 ccm Wasser zugesetzt, eine Stunde geschüttelt und am folgenden Tage die elektrische Leitfähigkeit und der pH der Aufschlämmung bestimmt. Der Rest der Bodenprobe wurde gewogen, zu Lufttrockenheit getrocknet und abermals gewogen. Dann wurden an dem lufttrockenen Boden dieselben Bestimmungen ausgeführt, indem auf 20 (bezw. 10) g Boden soviel Wasser genommen wurde, dass das Mengenverhältnis zwischen Trockensubstanz und Wasser genau ebenso gross wurde wie bei dem Versuch mit frischem Boden.

Ausser den oben erwähnten Versuchsreihen wurden i. J. 1927 im Zusammenhang mit verschiedenen Gefäss- und Feldversuchen über 200 Bestimmungen des pH und der elektrischen Leitfähigkeit an sowohl frischen wie trockenen Bodenproben vorgenommen.

Die Ergebnisse der B- und T-Proben sind schon in der früher referierten Tab. IV dargestellt. Um den Überblick zu erleichtern, sind dieselben Zahlen noch gesondert in Tab. XV zur Darstellung gebracht. Zur Erklärung dieser Tabelle sei Folgendes bemerkt:

In denjenigen Fällen, wo von lufttrockenem Boden gerade eine solche Menge verwendet wurde, dass das Verhältnis Wasser : Trockensubstanz genau dasselbe war wie bei der Untersuchung frischen Bodens (Proben T 1 — T 10 und B 238), stellen die Zahlen in Koll. 4 und 7 gerade die gemessenen Werte des Elektrolytgehaltes und des pH dar. In den anderen Fällen dagegen hat man berechnen müssen, wie gross der Elektrolytgehalt und der pH gewesen sein würden, wenn das Verhältnis Trockensubstanz : Wasser dasselbe gewesen wäre wie bei der Untersuchung frischen Bodens. Die Zahl in der 8. Kolumne gibt den pH der wässrigen Aufschlämmung eines lufttrockenen Bodens an, wenn sein Elektrolytgehalt der gleiche wäre wie derjenige des wässrigen Auszuges eines frischen Bodens (3. Kolumne).

Die Berechnung dieser Werte lässt sich am besten an einem Beispiel erläutern.

Aus der Probe B 465 lösten sich, als sie in frischem Zustande mit einer so grossen Wassermenge versetzt wurde, dass auf 100 ccm Wasser 25.6 g lufttrockenen Bodens kamen, soviel Elektrolyte, dass die elektrische Leitfähigkeit die gleiche war wie diejenige einer 0.83-

[1]) 0, 100, 200, 300 und 400 m³ Lehm bezw. Sand pro Hektar.

Tabelle XV.

Einfluss des Trocknens der Bodenproben zu Lufttrockenheit auf den Elektrolytgehalt und den pH der Bodenaufschlämmungen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Probe	Frischer Boden verlor an Gewicht beim Trocknen zu Lufttrockenheit in %	In einem Liter Wasser lösten sich mg Elektrolyte bei Verwendung von		Aus trockenem Boden gelöste Elektrolytmenge, wenn die aus frischem Boden gelöste mit 100 angenommen wird	Der pH der Aufschlämmung betrug, wenn verwendet wurde			Veränderung des »pH des Bodens« durch Trocknen, wenn man die Veränderung des Elektrolytgehaltes	
		frischem Boden	der entsprechenden Menge lufttrockenen Bodens		frischer Boden	die entsprechende Menge lufttrockenen Bodens	diejenige Menge lufttrockenen Bodens, bei welcher der Elektrolytgehalt ebenso gross war wie bei frischem Boden	nicht berücksichtigt	berücksichtigt
B 238	63.2	64	66	103	5.01	5.14	5.16	+ 0.13	+ 0.15
453	33.7	119	136	114	5.89	6.02	6.05	+ 0.13	+ 0.16
454	18.3	74	71	93	5.25	5.33	5.32	+ 0.08	+ 0.07
455	23.7	132	137	104	5.29	5.31	5.32	+ 0.02	+ 0.03
456	39.8	97	174	179	6.00	5.97	6.07	— 0.03	+ 0.07
457	88.1	49	47	96	4.10	4.10	4.09	0.00	— 0.01
458	59.9	84	97	115	5.17	5.16	5.19	— 0.01	+ 0.02
459	33.8	131	117	89	4.69	4.85	4.83	+ 0.16	+ 0.14
460	16.8	57	66	116	4.44	4.35	4.41	— 0.09	— 0.03
461	31.7	118	182	154	4.55	4.58	4.65	+ 0.03	+ 0.10
462	23.1	118	142	120	3.80	3.85	3.89	+ 0.05	+ 0.09
463	29.1	105	150	143	4.56	4.66	4.73	+ 0.10	+ 0.17
464	20.0	48	68	142	4.49	4.31	4.38	— 0.18	— 0.11
465	18.5	46	66	143	5.57	5.53	5.61	— 0.04	+ 0.04
466	25.9	27.9	21.5	77	5.62	5.41	5.37	— 0.21	— 0.25
467	18.7	48	55	115	6.01	5.96	5.99	— 0.05	— 0.02
468	16.1	53	52	98	5.46	5.37	5.37	— 0.09	— 0.09
T 1 a	12.6	45	28	62	5.51	5.87	5.79	+ 0.36	+ 0.28
1 b	16.7	141	130	92	5.70	5.59	5.58	— 0.11	— 0.12
2 a	23.4	36	62	172	6.09	5.94	6.12	— 0.15	+ 0.03
2 b	31.9	37	34	94	6.28	6.09	6.07	— 0.19	— 0.21
3 a	11.9	35	33.4	95	5.78	5.97	5.95	+ 0.19	+ 0.17
3 b	19.8	20.4	33.4	164	5.89	5.92	6.04	+ 0.03	+ 0.15
4 a	66.0	24.6	36	146	4.80	4.84	4.93	+ 0.04	+ 0.13
4 b	57.3	18	35	194	5.32	5.22	5.41	— 0.10	+ 0.09
5 a	19.0	29.4	19.9	68	6.08	6.20	6.13	+ 0.12	+ 0.05
5 b	27.6	28.9	32.5	112	6.61	6.53	6.54	— 0.08	— 0.07
6 a	21.0	40	40	100	6.49	6.38	6.38	— 0.11	— 0.11
6 b	31.0	108	133	123	7.18	7.20	7.23	+ 0.02	+ 0.05
7 a	25.4	26.9	50	186	4.12	3.98	4.17	— 0.14	+ 0.05
7 b	35.1	23.4	38.5	165	4.17	4.11	4.24	— 0.06	+ 0.07
8	31.4	16	14	84	6.02	6.00	5.94	— 0.02	— 0.08
9	17.4	25.9	25.9	100	5.26	5.19	5.19	— 0.07	— 0.07
10	15.8	59	60	101	5.30	5.02	5.02	— 0.28	— 0.28
11	35.2	64	62	98	6.97	6.91	6.91	— 0.06	— 0.06

millinormalen $CaCl_2$-Lösung, also nach der von uns verwandten Ausdrucksweise 46 mg pro Liter. Log 0.83 = —0.09. Aus der Kurve, welche die mit der lufttrockenen Probe B 465 erhaltenen Resultate

darstellt, können wir ablesen, dass der zur Abszisse —0.09 gehörende pH-Wert 5.61 beträgt. Diese Zahl steht in der 8. Kolumne. Aus Tab. IV ersehen wir, dass sich aus 20 g lufttrockenen Bodens der Probe B 465 in 100 ccm Wasser 5.6 mg und aus 40 g 9.2 mg Elektrolyte lösen. Durch geradlinige Interpolation ergibt sich, dass aus 25.6 g 6.6 mg, also 66 mg pro Liter in Lösung gehen. Die entsprechende [$\frac{1}{2}CaCl_2$] ist = 1.19-millinormal und ihr Logarithmus = 0.07. Dieser Abszisse entspricht auf der eben erwähnten Kurve der pH-Wert 5.53, welche Zahl in der 7. Kolumne aufgeführt ist. Da der »pH des frischen Bodens», gemessen bei dem gleichen Mischungsverhältnis, 5.57 beträgt (Kol. 6), so ist in diesem Falle der »pH des Bodens» infolge des Trocknens um 0.04 erniedrigt (Kol. 9); aber da das Trocknen die Konzentration der aus dem Boden in Lösung gehenden Elektrolyte gleichzeitig erhöht hat, so beweist die Abnahme des pH noch nicht, dass die A z i d i t ä t d e s B o d e n s sich vergrössert hat. Im Gegenteil würde die Zahl in Kol. 10 (+0.04) beweisen, soweit nämlich so kleine Zahlen in solchen Fällen überhaupt etwas beweisen, dass die Azidität des Bodens tatsächlich kleiner geworden ist.

Aus Tab. XV geht hervor, dass das Trocknen der Bodenproben ihre Azidität nicht wesentlich beeinflusst hat. Ungefähr gleich häufig ist sie dadurch erhöht wie erniedrigt worden; aber die Veränderungen sind meistens ganz geringfügig gewesen (Kol. 10). In denjenigen Fällen, wo auch aus frischen Böden Auszüge mit $CaCl_2$-Lösungen als Aufschlämmungsflüssigkeit hergestellt wurden (T-Proben), fallen die die Resultate darstellenden Kurven in den meisten Fällen fast innerhalb der Fehlergrenzen mit den Kurven der trockenen Böden zusammen (s. Tab. IV). Auch der »pH des Bodens» hat sich durch das Trocknen nur wenig verändert, in manchen Fällen grösser, in anderen kleiner werdend (Kol. 9). Ebenso hat das Trocknen die Menge der leicht löslichen Elektrolyte nur wenig beeinflusst, häufiger jedoch vergrössernd als verkleinernd (Kol. 5).

Da auch die mit den oben erwähnten, von der Versuchsstation Leteensuo herrührenden Bodenproben (D 207—275, 582—635, 861—880) angestellten Versuche alle gleichsinnige Resultate ergaben, so berichte ich über sie nicht einzeln, sondern stelle sie nur zusammengefasst dar.

Ausser dem, was schon früher über diese Proben berichtet wurde, möge noch erwähnt werden, dass manche unter denselben im frischen Zustande verhältnismässig feucht waren, indem sie beim Eintrocknen zu Lufttrockenheit sogar 75 % an Gewicht verloren. Etwa die Hälfte der Proben, nämlich diejenigen, welche Ende Mai entnommen waren, trockneten rasch, wohingegen die im September entnommenen Proben

wegen der kühlen Witterung langsam trockneten. Die Bestimmungen an den trockenen Proben wurden in beiden Fällen erst etwa ein halbes Jahr nach der Entnahme ausgeführt. Da die Bestimmungen bei beiden Probengruppen keine deutlichen Unterschiede ergaben, so können wir sie zusammen behandeln.

In untenstehender Tabelle XVI ist dargestellt, wie sich die durch das Trocknen der Bodenprobe hervorgerufenen Veränderungen des pH bezw. des pH_0 (= dem Elektrolytgehalt 0.001-norm. entsprechender pH, s. S. 29) auf die Fälle verteilen.

Tabelle XVI.

Verteilung der durch Trocknen von 143 Moorbodenproben aus Leteensuo hervorgerufenen Veränderungen der pH- bezw. pH_0-Werte nach ihrer Grösse.

Grösse der Veränderung	Anzahl der Fälle, in denen die betreffende Veränderung des pH bezw. pH_0 stattgefunden hat			
	pH		pH_0	
	grösser geworden	kleiner geworden	grösser geworden	kleiner geworden
0.00	6	6	17	17
0.01	7	5	10	7
0.02	10	9	9	3
0.03	6	12	7	11
0.04	6	10	7	5
0.05	2	7	10	4
0.06	6	4	6	4
0.07	—	8	7	6
0.08	3	5	1	—
0.09	5	7	8	3
0.10	—	3	7	—
0.11	—	2	2	1
0.12	—	2	2	—
0.13	—	3	1	—
0.14	—	1	1	—
0.15	—	3	—	—
0.16	—	1	1	1
0.17	—	6	—	—
>0.17	1	4	1	1

Wie man aus der Tabelle ersieht, hat das Trocknen den pH allerdings häufiger erniedrigt als erhöht, aber diese Veränderungen sind im allg. äusserst gering gewesen; und da sich aus den trockenen Proben fast ausnahmslos mehr Elektrolyte gelöst haben als aus den frischen, so ist der Einfluss des Trocknens auf die Azidität des Bodens noch unbedeutender geworden, wie die geringe Veränderung der pH_0-Werte beweist.

Die oben referierten Versuche unterstützen jedenfalls nicht die Auffassung, dass das Trocknen von Bodenproben im allg. ihre Azidität vergrössert. Zu demselben Ergebnis führten die zahlreichen pH-Bestimmungen, die ich i. J. 1927 im Zusammenhang mit Gefäss- und Feldversuchen ausführte: aus frischen Proben erhielt man im allg. ziemlich den gleichen pH wie aus lufttrockenen Proben.

Soweit die in den eben angeführten Versuchsergebnissen beobachteten kleinen Unterschiede zwischen den pH-Werten bei Verwendung von frischen und lufttrockenen Proben desselben Bodens nicht von Versuchsfehlern herrühren, als deren wichtigsten ich in diesem Falle die Inhomogenität zumal der frischen Bodenproben betrachten möchte, beruhen sie auf Veränderungen, die im Boden während des Trocknens stattgefunden haben. Man darf erwarten, dass diese Veränderungen einigermassen verschieden sind, entsprechend der Art, in welcher die Trocknung erfolgt. In allen Fällen verdunstet aus dem Boden die möglicherweise darin enthaltene Kohlensäure, ob nun das Trocknen schnell oder langsam vor sich geht. Dies wirkt verkleinernd sowohl auf den Elektrolytgehalt wie auch auf die Azidität. Wenn das Trocknen langsam geschieht, können sich in der Probe unter der Einwirkung von Mikroorganismen Prozesse abspielen, die ihre Azidität beeinflussen. Neben Kohlensäure können auch nichtflüchtige Säuren, besonders Salpeter- und Schwefelsäure, entstehen. Dies vergrössert sowohl Elektrolytgehalt wie Azidität. Je kürzere Zeit beim Trocknen die Bedingungen im Boden der Wirksamkeit der Mikroorganismen günstig sind, umso geringer bleibt ihr Einfluss.

Auch ohne Vermittlung von Mikroorganismen kann das Trocknen im Boden Veränderungen hervorrufen, die den »pH des Bodens» beeinflussen.

Erstens ist es wahrscheinlich, dass derartige Veränderungen in den kolloidalen Bestandteilen des Bodens eintreten können. Das von dem Trockenwerden des Bodens herrührende Anwachsen der Konzentration der Bodenlösung kann koagulierend auf die Bodenkolloide wirken. Wir können uns z. B. denken, dass die aus hydrophilen Kolloiden gebildete Hülle der Bodenteilchen beim Trocknen des Bodens dehydratisiert wird und zerreisst, sodass die davon bedeckt gewesene Oberfläche der Bodenteilchen entblösst wird und auf den »pH des Bodens» einzuwirken vermag.

Zweitens können die beim Trocknen des Bodens darin eintreffenden rein chemischen Oxydationsvorgänge Veränderungen in der Azidität und besonders in dem »pH des Bodens» hervorrufen. Diese zuletzt erwähnten Veränderungen, die auch sehr gross sein können,

sogar über 2.0 pH, rühren wenigstens in gewissen Fällen daher, dass bei Verwendung frischen Bodens der pH fehlerhaft wurde. Da in der Literatur auf die in Frage stehende Fehlerquelle in diesem Zusammenhange überhaupt nicht hingewiesen ist, ist es wohl am Platze, einige Worte darüber zu äussern.

Wenn eine Flüssigkeit, deren pH mit der Chinhydronelektrode bestimmt werden soll, Stoffe enthält, die oxydierend oder reduzierend auf das Chinhydron einwirken, so verursacht dies einen Fehler in der pH-Bestimmung. Enthält die Lösung z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in einem solchen Konzentrationsverhältnis, dass ihre Wasserstoffkonzentration ([H])[1]) grösser ist als die [H] der Chinhydronlösung, oder m. a. W., wenn der rH (s. z. B. Puranen 1928 und Remesow 1929 b) der Lösung kleiner ist als der rH der Chinhydronlösung bei demselben pH, dann wird ein Teil des aus dem Chinhydron dissoziierten Chinons zu Hydrochinon reduziert und die entsprechende Menge von $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen der Lösung zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen oxydiert. Das Gleichgewicht wird erst dann erreicht, wenn der rH der Lösung so gross geworden ist, dass er sowohl dem Verhältnis $\frac{[Fe^{\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}$ wie auch dem Verhältnis $\frac{[\text{Hydrochinon}]}{[\text{Chinon}]}$ entspricht. Wenn die $[Fe^{\cdot\cdot}]$ und $[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]$ der Lösung beide sehr niedrig sind, so wird sich das Verhältnis $\frac{[\text{Hydrochinon}]}{[\text{Chinon}]}$, das in einer Chinhydronlösung $=1$ ist, nicht sehr verändern, wenn auch anfänglich der rH der Lösung von dem rH der Chinhydronlösung sehr verschieden war. Hierdurch wird der Fehler bei der pH-Bestimmung nicht gross. Wenn dagegen die $[Fe^{\cdot\cdot}]$ nicht nur relativ, im Vergleich zu der $[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]$, sondern auch absolut gross ist, dann wächst das Verhältnis $\frac{[\text{Hydrochinon}]}{[\text{Chinon}]}$ weit über 1, und dem entsprechend erhält man auch einen zu grossen pH-Wert.

Da $Fe^{\cdot\cdot}$ verhältnismässig rasch schon unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes oxydiert wird, so braucht man nicht zu fürchten, dass bei Verwendung von lufttrockenen Bodenproben $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen in den wässrigen Auszug gelangen. Anderseits sind die wässrigen Bodenaufschlämmungen nur in Ausnahmefällen so sauer, dass sie $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in nennenswerter Menge enthalten könnten. Dagegen

---

[1]) Statt von der Wasserstoffkonzentration ([H]) resp. $[H_2]$) einer Lösung kann man von der grösseren oder geringeren reduzierenden Kraft derselben sprechen oder von ihrem grösseren oder kleineren Vermögen, Elektrone an die hineingestellte Elektrode abzugeben.

kann eine frische Bodenprobe, wenn sie sich längere Zeit hindurch unter anaëroben Verhältnissen befunden hat, reichlich Ferro-Verbindungen enthalten. Wenn die Reaktion eines solchen Bodens mit der Chinhydronelektrode bestimmt wird, so kann der pH-Wert viel grösser gefunden werden als bei Verwendung derselben Probe nach dem Trocknen. So ergab z. B. die Probe C 541, aus schwerem Ton aus ca 120 cm Tiefe, die reichlich Ferro-Verbindungen enthielt, einen pH-Wert von 7.84, als zur Messung frischer Boden verwendet wurde, der kurze Zeit mit Wasser in einem Reagenzrohr ausgeschüttelt war. Als der Boden dagegen eine Stunde lang mit Wasser geschüttelt war, wobei ein Teil der $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen oxydiert wurde, ergab er den pH-Wert 6.64. Der lufttrockene Boden hat den Wert 5.80 ergeben.

Allerdings vergrössert die Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ tatsächlich auch die $[H^{\cdot}]$ der Lösung, da ja $Fe(OH)_3$ eine schwächere Base ist als $Fe(OH)_2$, und überdies können Böden, die sich längere Zeit unter Sauerstoffabschluss befunden haben, auch andere Substanzen enthalten (z. B. Sulfide), deren Oxydation die Azidität wirklich steigert; aber zum grossen Teil beruht doch wohl das Sinken des pH beim Trocknen solcher Böden darauf, dass der bei frischen Bodenproben erhaltene pH-Wert fehlerhaft ist. Zu solcher Fehlerhaftigkeit können wohl neben $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen auch andere in derartigen Böden vorkommende reduzierende Substanzen Veranlassung geben.

Diejenigen Forscher, die keine nennenswerte Veränderung der Azidität beim Trocknen der Bodenproben beobachtet haben, machen gewöhnlich geltend, dass man, weil das Trocknen den pH nicht wesentlich verändert, zu pH-Bestimmungen auch getrockneten Boden verwenden kann. Im Lichte der obigen Darlegung wäre es meines Erachtens mehr angebracht, zu folgern, dass man zu pH-Bestimmungen in den meisten Fällen *auch frischen Boden* benutzen kann. *Wenn man verschiedene Werte bei Gebrauch von frischem und trockenem Boden erhält, so muss der letztere für richtiger gelten.*

b. Das Trocknen bei höheren Temperaturen.

Nach KNICKMANN (1925) vergrössert das Trocknen der Bodenproben bei höheren Temperaturen (50—80°) ihre »aktive Azidität», in manchen Fällen sogar beträchtlich. Das absolut grösste Anwachsen der »aktiven Azidität» wurde bei den humusreichsten Böden beobachtet, aber die relativ grössten Zunahmen traten doch bei den

humusarmen Böden auf. Da diese »aktive Azidität» nur durch Titrieren des wässrigen Bodenauszuges mit Lauge bestimmt wurde, — KNICKMANN's Versuche, die [H˙] des Auszuges kolorimetrisch zu bestimmen, können wegen der Primitivität des angewandten Verfahrens hier übergangen werden — wollte ich erforschen, wie die in Frage stehende Behandlung auf den »pH des Bodens» und die Azidität des Bodens einwirkt.

Zu diesen Versuchen benutzte ich etwa 50 Bodenproben. 20 (bezw. 10 oder 5) g lufttrockenen Bodens wurden in einer Porzellanschale oder einem kleinen Becherglas gewogen und 3 Stunden bei 100—110°C im Trockenschrank gehalten. Es war beabsichtigt, soweit möglich, die Temperatur auf 105° zu halten; aber da sich an dem zur Verfügung stehenden Trockenschrank kein Thermoregulator befand, schwankte die Temperatur um mehrere Grade. Da nicht alle zu untersuchenden Proben gleichzeitig in dem Trockenschrank Platz hatten sondern in mehreren Gruppen[1]) getrocknet werden mussten, lassen sich die Resultate nicht ganz vollkommen mit einander vergleichen; denn das eine Mal konnte die Temperatur durchschnittlich ein wenig höher sein als ein anderes Mal. Dass solch Umstand einen Einfluss ausüben kann, geht daraus hervor, dass ich bei unter mehr vorsichtigem Erhitzen wiederholten Bestimmungen an manchen Bodenproben beträchtlich abweichende Ergebnisse erzielt habe.

Wenn die Proben sich abgekühlt hatten, wurden sie eine Stunde lang mit Wasser (100 ccm) geschüttelt und die elektrische Leitfähigkeit und der pH des erhaltenen Auszuges genau auf die früher erläuterte Art bestimmt. (Bei gewissen Proben — A 367, 730, 916 und 1087 — deren Azidität sich unter dem Einfluss des Erhitzens unerwartet stark verändert hatte, wurden Neubestimmungen ausgeführt und dabei ausser Wasser auch 0.01- und 0.1-norm. $CaCl_2$-Lösungen als Aufschlämmungsflüssigkeit verwendet.) Die Resultate sind in Tab. XVII dargestellt, welche in genau der gleichen Weise angelegt ist wie Tab. XV, sodass ich auf die in Bezug auf die letztere gegebenen Erklärungen verweisen kann.

Beim Durchsehen der Resultate fällt sofort auf, dass das Erwärmen[2]) in fast allen Fällen den »pH des Bodens» herabgesetzt hat, in manchen Fällen sogar ganz erheblich (Kol. 8). Zweitens sieht man, dass das Erhitzen mit einer Ausnahme die Menge der in Wasser lös-

---

[1]) In 4 Gruppen, dazu die Neubestimmungen.

[2]) Ich gebrauche hier der Kürze halber nur das Wort »erwärmt» und meine damit gerade das Verfahren, das bei jenen Versuchen benutzt wurde, nämlich das dreistündige Aufbewahren von Boden bei einer Temperatur von 100—110°C.

lichen Elektrolyte vermehrt hat, oft um das vielfache (Kol. 4). Diese eine Ausnahme, Probe A 1106, ist auch in der Beziehung abweichend, dass sie besonders reichliche Mengen in Wasser lösliche Elektrolyte enthält, über 10 g pro kg lufttrockenen Bodens. Die allergrössten Veränderungen traten bei den elektrolyt- und pufferarmen Böden auf. Dagegen waren die bei Moorböden vorkommenden Veränderungen viel geringer.

In den meisten Fällen genügt jedoch die Zunahme des Elektrolytgehaltes allein nicht zur Erklärung der Abnahme des pH, denn, wie man aus den in Kol. 9 aufgeführten Zahlen ersieht, fällt der den pH des wässrigen Auszuges eines erwärmten Bodens darstellende Punkt in den meisten Fällen, d. h. bei allen Bodenproben ausser Moorböden und dem Mullboden A 1059, ein gut Teil unterhalb der Kurve des unerwärmten Bodens. Die Azidität der untersuchten Mineralböden hat sich unter dem Einfluss des Erwärmens etwas vergrössert, die Azidität der Moorböden aber nicht. Arnd und Hoffmann (1928) sind auch zu dem Ergebnis gekommen, dass das Trocknen der Moorböden bei 105° auf die pH-Werte keinen nennenswerten Einfluss ausübt. Nach Knickmann vergrössert das Erwärmen die »aktive Azidität» besonders der humusreichsten Böden, aber da dies, wie erwähnt, titrimetrisch bestimmt wurde, kann man hieraus nicht schliessen, ob diese Resultate mit den vorher dargelegten im Widerspruch stehen.

Ganz kürzlich hat Aarnio (1928) Versuchsergebnisse veröffentlicht, wonach das Aufbewahren der Bodenproben bei höheren Temperaturen deren Reaktion in folgender Weise verändert: Wenn man einen neutralen Ton eine Stunde lang bis auf 100°, 200°, 300°C u. s. w. erwärmte, so wurde die Reaktion zuerst saurer; bei 300—400°C hörte die Veränderung auf, wonach der pH-Wert wieder stieg, nach Erwärmung auf 700—800°C neutral bis schwach alkalisch wurde und bei 800—1 000°C unverändert blieb. Dagegen beeinflusste das Erwärmen einen sauern Ton derart, dass der pH von Anfang an stieg, zwischen 100° und 400°C langsam, oberhalb 400° schneller.

Wie soll man diesen Einfluss des Erhitzens auf die Azidität des Bodens erklären? Vorläufig kann man darüber nur Annahmen aufstellen, deren Art natürlich davon abhängt, wie man das Wesen der Bodenazidität selbst auffasst. Weiter unten werde ich meine Auffassung über das Wesen der Bodenazidität eingehend darlegen, aber in diesem Zusammenhange muss ich doch kurz einige Hauptpunkte derselben erwähnen.

Tabelle XVII.

Einfluss des 3-stündigen Trocknens von Bodenproben bei 100—110°C auf den Elektrolytgehalt und den pH der Bodenaufschlämmung.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Probe	In einem Liter Wasser lösten sich mg Elektrolyte bei Verwendung von		Aus »erwärmtem« Boden gelöste Elektrolytmenge wenn die aus lufttrockenem Boden gelöste mit 100 angenommen wird	Der pH der Aufschlämmung betrug, wenn verwendet wurde			Veränderung des »pH des Bodens« durch Erwärmen, wenn man die Veränderung des Elektrolytgehaltes	
	»erwärmtem« Boden	der gleichen Menge lufttrockenen Bodens		»erwärmter« Boden	die gleiche Menge lufttrockenen Bodens	diejenige Menge lufttr. Bodens, bei welcher der Elektrolytgehalt ebenso gross war wie bei »erwärmtem« Boden	nicht berücksichtigt	berücksichtigt
A 194	265	216	123	3.70	3.66	3.61	+0.04	+0.09
283	51	16.2	315	5.21	5.89	5.70	—0.68	—0.49
367	35	8.5	412	4.85	5.72	5.53	—0.87	—0.68
439	364	355	103	4.90	5.01	5.00	—0.11	—0.10
646	155	109	142	4.26	4.32	4.24	—0.06	+0.02
695	250	175	143	5.63	6.07	5.99	—0.44	—0.36
719	127	55	231	4.22	4.47	4.21	—0.25	+0.01
730	21	6.4	328	4.70	5.61	5.35	—0.91	—0.65
737	446	434	103	5.82	6.13	6.11	—0.31	—0.29
756	431	422	102	5.74	5.95	5.95	—0.21	—0.21
778	1 010	860	117	7.01	7.02	7.03	—0.01	—0.02
787	98	40	245	4.07	4.21	3.95	—0.14	+0.12
814	69	29	238	3.83	4.03	3.79	—0.20	+0.04
819	105	16.6	633	5.40	6.04	5.66	—0.64	—0.26
853	177	170	104	5.68	5.84	5.83	—0.16	—0.15
865	1 540	1 460	105	3.97	3.96	3.94	+0.01	+0.03
884	64	19.8	323	5.28	5.79	5.53	—0.51	—0.25
887	61	13.1	466	5.27	5.90	5.66	—0.63	—0.39
903	70	18.0	389	5.14	5.56	5.27	—0.42	—0.13
916	199	12.1	1 645	4.65	5.59	5.06	—0.94	—0.41
994	54	33.4	162	5.49	5.76	5.64	—0.27	—0.15
1059	640	554	116	4.30	4.30	4.28	0.00	+0.02
1087	171	13.1	1 305	4.49	5.42	4.87	—0.93	—0.38
1094	370	329	112	3.75	3.73	3.70	+0.02	+0.05
1106	1 930	2 060	94	4.26	4.35	4.36	—0.09	—0.10
1468	237	53	447	5.25	5.95	5.61	—0.70	—0.36
B 453	197	137	144	5.94	6.02	5.96	—0.08	—0.02
454	79	56	141	5.01	5.39	5.30	—0.38	—0.29
455	141	119	119	5.14	5.34	5.30	—0.20	—0.16
456	251	192	131	5.85	5.95	5.90	—0.10	—0.05
457	96	64	150	3.84	4.04	3.90	—0.20	—0.06
458	163	116	141	4.97	5.11	5.04	—0.14	—0.07
459	187	118	158	4.55	4.85	4.77	—0.30	—0.22
460	102	64	159	3.95	4.36	4.24	—0.41	—0.29
461	221	179	123	4.41	4.58	4.55	—0.17	—0.14
462	275	125	220	3.38	3.88	3.75	—0.50	—0.37
463	230	142	162	4.30	4.67	4.59	—0.37	—0.29
464	201	68	296	3.61	4.31	4.04	—0.70	—0.43
465	167	56	298	4.91	5.57	5.28	—0.66	—0.37
466	69	20.3	340	4.83	5.42	5.16	—0.59	—0.33
467	116	46	252	5.40	6.00	5.79	—0.60	—0.39
468	136	44	309	4.80	5.41	5.14	—0.61	—0.34
532	71	48	148	3.52	3.65	3.52	—0.13	0.00
T 2 b	186	34	547	5.07	6.09	5.72	—1.02	—0.65
5 b	157	30	523	5.44	6.53	6.11	—1.09	—0.67
6 b	278	129	216	6.88	7.20	7.06	—0.32	—0.18
11	166	77	216	6.78	6.91	6.86	—0.13	—0.08

Nach meiner Auffassung hängt der pH einer wässerigen Bodenaufschlämmung von zwei Faktoren ab: erstens von der Azidität des Bodens und zweitens von dem Elektrolytgehalt des Auszuges (sowohl in quantitativer wie auch qualitativer Beziehung). Mit Azidität des Bodens meine ich dabei gerade die [H˙] eines Bodenauszuges bei bestimmtem Elektrolytgehalt, und ich nehme an, dass diese von der Stärke der stärksten im Boden enthaltenen Azidoide und einigermassen auch von ihrer Menge abhängt. Je stärker dieselben sind, umso niedriger ist der pH des wässrigen Bodenauszuges bei gleichem Elektrolytgehalt. Die Zahlen in Kol. 9 der Tab. XVII stellen gerade die Unterschiede der pH-Werte dar, die dem gleichen Elektrolytgehalt in den wässrigen Auszügen des erwärmten und des unerwärmten Bodens entsprechen. Wenn diese Zahlen negativ sind, zeigen sie an, dass der Boden nach dem Erwärmen stärkere Azidoide enthält als vorher. Das Stärkerwerden der Azidoide kann man sich auf verschiedene Art entstanden denken. Ebenso wie z. B. bei der Oxydation von HNO_2 zu HNO_3 oder von H_2S zu H_2SO_4 eine schwächere Säure in eine stärkere verwandelt wird, kann auch die Erhitzung in irgendwelchen Bodenazidoiden derartige chemische Veränderungen hervorbringen, dass sie lediglich in stärkere Azidoide verwandelt werden. Zweitens kann man sich denken, dass unter dem Einfluss des Erhitzens im Boden irgendeine lösliche Säure entsteht, die stärkere Azidoide im Boden freimacht, als vorher darin vorhanden waren. Wenn die letztere Erklärung stichhaltig ist, ist es selbstverständlich, dass der Elektrolytgehalt der Lösung gleichzeitig zunimmt. Die Vermehrung des Elektrolytgehaltes bilden natürlich die Anionen der entstandenen löslichen Säure und diejenigen Kationen, welche durch die H˙-Ionen dieser Säure in die Lösung gedrängt sind, sowie eine kleine Menge von in der Lösung gebliebenen H˙-Ionen. Falls dagegen die Zunahme der Azidität ausschliesslich von dem Stärkerwerden schon frei vorhandener Azidoide herrührt, muss für das Anwachsen des Elektrolytgehaltes irgendeine andere Erklärung erdacht werden.

Wenn die durch das Erhitzen verursachte Erhöhung der Azidität und des Elektrolytgehaltes *ausschliesslich* von der Bildung irgendeiner löslichen starken Säure herrührte, dann müsste ein entsprechender pH-Wert erreicht werden durch Versetzen des nicht erwärmten Bodens mit der zur Erhöhung des Elektrolytgehaltes auf den nach der Erwärmung gefundenen Betrag benötigten Menge HCl. Wenn dagegen das Erhitzen auch schon vorher frei vorhanden gewesene Azidoide verstärkt, sollte die Erhitzung den pH stärker herabsetzen als der eben erwähnte Zusatz von HCl. Zur Erforschung

dieses Umstandes stellte ich folgenden Versuch an: Die Bodenproben A 916 und A 1087 wurden ausser mit Wasser auch mit 0.001- und 0.005-norm. HCl-Lösungen ausgeschüttelt und die elektrische Leitfähigkeit und der pH der Auszüge bestimmt. Wenn man die Resultate (s. Tab. IV) graphisch darstellt und die sich ergebenden Punkte verbindet, so bemerkt man, dass die Erhitzung den pH in demselben Masse oder ein wenig mehr erniedrigt hat wie der den Elektrolytgehalt gleich viel vergrössernde HCl-Zusatz. Eine so geringe Zahl von Versuchen beweist allerdings nicht viel, aber das von ihnen gelieferte Resultat erweist wenigstens die Annahme nicht als irrig, dass unter dem Einfluss der Erhitzung in dem Boden irgendeine lösliche Säure entstanden ist und dass überdies wohl auch eine Verstärkung schon frei vorhandener Säuren (Azidoide) stattgefunden hat.

Dass die Erhitzung tatsächlich die Azidität des Bodens steigert und nicht nur den »pH des Bodens» herabsetzt, ersieht man auch daraus, dass, als die erhitzten Proben A 367, 916 und 1087 mit 0.01- und 0.1-norm. $CaCl_2$-Lösungen ausgeschüttelt wurden, saurere Auszüge entstanden als bei Verwendung der unerhitzten Proben (s. Tab. XVIII). Das Erhitzen der Probe A 730 dagegen übte keinen Einfluss auf den pH der Aufschlämmung in $CaCl_2$-Lösung aus.

Tabelle XVIII. Einfluss des 3-stündigen Erwärmens einer Bodenprobe bei 100—110°C auf die pH/pCa-Kurve des Bodens. Boden 20 g. Flüssigkeit 100 ccm.

Probe	Aufschlämmungsflüssigkeit	»Erwärmter» Boden			Unerwärmter Boden		
		pH	$\varkappa_{18} \cdot 10^6$	log [½Ca] + 3	pH	$\varkappa_{18} \cdot 10^6$	log [½Ca] + 3
A 367	H_2O	5.36	37	—0.49	5.72	17.5	—0.82
	0.01-n. $CaCl_2$	5.02		1.01	5.11		1.01
	0.1 »	4.94		2.00	4.99		2.00
A 730	H_2O	5.03	28.2	—0.61	5.61	13.3	—0.94
	0.01-n. $CaCl_2$	4.86		1.01	4.83		1.01
	0.1 »	4.86		2.00	4.79		2.00
A 916	H_2O	5.22	79	—0.16	5.59	25.0	—0.66
	0.01-n. $CaCl_2$	4.50		1.03	4.82		1.01
	0.01 »	4.34		2.00	4.44		2.00
A 1087	H_2O	4.69	175	0.20	5.42	27.1	—0.63
	0.01-n. $CaCl_2$	4.37		1.06	4.59		1.01
	0.1 »	4.10		2.01	4.26		2.00

3. Der Einfluss der Jahreszeit und der Witterungsverhältnisse auf die Bodenazidität.

Mehrere Forscher, wie LIPMAN, PRINCE und BLAIR (1920), ERDMAN (1921), BLAIR und PRINCE (1922), KELLEY (1923), KURZ (1923), BURD und MARTIN (1924), BAVER (1927) und RHEINWALD (1928), haben beobachtet, dass der »pH des Bodens» von einer Jahreszeit zur anderen sogar beträchtlich wechseln kann.

Meine Absicht war, auch diese Frage zu untersuchen und dabei mein Hauptaugenmerk darauf zu richten, ob der pH nach reichlichem Regenfall höher ist als nach langer Dürre, und ob dieser mögliche Unterschied auf Grund einer Veränderung im Elektrolytgehalt erklärt werden kann. Aber schon bald wurde mir klar, dass Versuche, die in dieser Weise angeordnet sind, keine zuverlässigen Resultate ergeben können aus dem Grunde, dass man wegen der Inhomogenität des Bodens aus etwaigen Unterschieden in der Azidität von zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Proben noch nicht schliessen kann, ob und wie sich die Azidität des Bodens in der Zwischenzeit verändert hat. Deshalb wurden diese Untersuchungen auf nur einige wenige Böden (T 1—T 7) beschränkt und auch von diesen wurden nur zwei Proben entnommen, nämlich die erste Probe am 10.—14. Juli (1926) nach langer Trockenzeit[1]) und die zweite am 23. X. resp. 21. XI., als der Boden beide Male durch die Herbstregen ausgelaugt war. Probe T 1 b wurde schon am 29. VII. entnommen. An den 3 vorhergehenden Tagen hatte es zusammen 29.1 mm geregnet.

Aus den in Tab. IV dargestellten Resultaten ersieht man, dass die im Herbst entnommenen Proben T 2 b, T 3 b, T 4 b, T 5 b und T 7 b, wie zu erwarten war, weniger leichtlösliche Elektrolyte enthalten haben als die von den gleichen Stellen im Juli entnommenen Proben. Obgleich das ungleiche Verhältnis Boden : Wasser im Herbst und im Sommer den Vergleich einigermassen erschwert, ersieht man doch aus den Resultaten, dass die im Herbst entnommenen Proben sämtlich höhere pH-Werte ergeben hätten, als die im Juli entnommenen, wenn das gleiche Mischungsverhältnis angewendet worden wäre. Wenn man die Resultate graphisch darstellt, bemerkt man, dass die Azidität der Böden T 2, T 3 und T 7 im Herbst (Oktober/November) wie im Juli ungefähr

[1]) An der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt wurden im Juli 1926 folgende Regenmengen gemessen:

Datum	4.	22.	23.	26.	27.	28.
Regenmenge in mm	4.4	4.3	0.7	27.2	1.6	0.3.

die gleiche gewesen ist, denn die betreffenden pH/pCa-Kurven verlaufen ganz nahe von einander. Dagegen sind die Proben T 4 b, T 5 b und besonders T 6 b merklich weniger sauer als die an denselben Stellen im Juli entnommenen Proben. Die verschiedene Reaktion der Proben T 6 a und T 6 b beruht offenbar darauf, dass die fragliche Versuchsparzelle am 8. Mai desselben Jahres volle 36 000 kg $CaCO_3$ pro Hektar erhalten hatte, sodass sie wahrscheinlich bezüglich ihres $CaCO_3$-Gehaltes noch inhomogen gewesen ist. Die Proben T 4 a und T 4 b wiederum sind auch sonst verschieden, wie man z. B. aus ihrem Volumgewicht und ihrem Glühverlust (s. Tab. II) ersieht. Man kann also auf Grund dieser Untersuchungen nicht behaupten, dass die Azidität des Bodens sich in der betreffenden Zeit verändert hatte.

Von dem Boden T 1 wurde, wie gesagt, eine zweite Probe schon am 29. Juli, 3 Tage nach einem ausgiebigen Regenfall (27.2 mm) entnommen. Offenbar ist dieser Regen dennoch zu gering gewesen, um Elektrolyte in grösseren Mengen aus dem Boden fortzuspülen. Er hat wahrscheinlich im Gegenteil die Bakterientätigkeit im Boden angeregt und dadurch die Menge der leicht löslichen Elektrolyte vermehrt, was ein Sinken des pH zur Folge gehabt hat. Die Azidität selbst ist jedoch unverändert geblieben, wie man sieht, wenn die Resultate graphisch dargestellt werden.

4. Der Einfluss der Aufbewahrung von Bodenproben bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden auf die Azidität derselben.

Wenn man die Azidität des Bodens im Laufe der Jahreszeiten untersuchen will, müsste der Versuch derart angeordnet werden, dass man passende Versuchsparzellen auswählt, in denen man die Ackerkrume gut durchmischt, und dann zu verschiedenen Zeiten Proben von diesen Parzellen zur Untersuchung entnimmt [1]). So kann man feststellen, wie sich die Azidität des Bodens mit der Zeit verändert; aber welche Faktoren die Veränderung bewirkt haben, darüber kann man in den meisten Fällen nur mehr oder weniger wahrscheinliche Vermutungen aufstellen, weil die Verhältnisse im Boden — Temperatur, Wassergehalt etc. — beständig mit den Witterungsverhältnissen wechseln. Bei Laboratoriumsversuchen dagegen kann man gerade solche Faktoren wie die Temperatur und den Wassergehalt des Bodens nicht nur unverändert sondern sogar auf ge-

[1]) Derartige Versuche führten wir im Sommer 1929 an der Versuchsanstalt aus.

wünschter Höhe erhalten, sodass man den Einfluss jener Faktoren auf die Azidität des Bodens besser untersuchen kann, als wenn man die Veränderungen der Azidität des Bodens *in situ* verfolgt.

Im Folgenden werden einige Versuche referiert, deren Zweck es war, den Einfluss des Aufbewahrens bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden auf die Azidität und den »pH des Bodens» zu untersuchen.

Von den Feldern der Versuchsanstalt wurden 5 Bodenproben entnommen, C 539—543, von denen C 539 humoser Lehmboden, C 540 humoser Sandboden, C 541 schwerer Ton, aus etwa 120 cm Tiefe entnommen, C 542 Niederungsmoortorf und C 543 Mullboden waren, sämtliche von Stellen, die sich unter Kultur befanden. Jede Probe wurde sogleich nach der Entnahme gesiebt und sorgfältig durchgemischt, abgesehen von Probe C 541, die so homogen war, dass man sie nicht durchzumischen brauchte, und so zäh, dass man sie auch gar nicht hätte mischen, noch weniger sieben können, und der überdies reichlich Ferroverbindungen enthielt, deren vorzeitige Oxydation man zu hindern versuchen musste. Die unten erwähnten Mengen jeden Bodens wurden in drei tarierten, etwa ein Liter haltenden Glasgefässen (»Rex»-Gläsern) abgewogen, zu je einen der Gläser soviel dest. Wasser hinzugefügt, dass der Boden mit Wasser gesättigt wurde, zu dem zweiten und dritten so viel, dass sie resp. 2/3 und 1/3 von der Wassermenge des ersten enthielten. In den Fällen, wo der Boden von vornherein mehr Wasser als 2/3 oder 1/3 der gesamten Wasserkapazität enthielt, liess man die fertig abgewogene Bodenmenge, auf Pergamentpapier ausgebreitet, zu dem beabsichtigten Feuchtigkeitsgrad eintrocknen. Gleichzeitig mit der Füllung der Gläser wurden von dem übrig gebliebenen Boden Proben für die Wasserbestimmung entnommen. In der unten stehenden Tabelle ist der Wassergehalt der Proben — sowohl in Prozenten vom Gewicht des frischen Bodens wie auch der vollen Wasserkapazität — dargestellt zu der Zeit, wo die Gläser gefüllt wurden, und ferner wieviel Gramm Trockensubstanz und Wasser in jedes Glas kam. Überdies ist noch das Volumgewicht der lufttrockenen Proben mitgeteilt.

Probe	Bodenart	Volumgewicht	Enthielt Wasser		In jedes Glasgefäss kamen			
			% vom Gewicht des frischen Bodens	% der vollen Wasserkapazität	Trockensubstanz g	Wasser g		
C 539	6	1.02	21.2	49.0	710	130	260	390
C 540	4	1.17	16.8	56.0	832	100	200	300
C 541	3 *u*	1.13	50.8	98.7	344	120	240	360
C 542	8	0.39	70.4	78.2	207	210	420	630
C 543	7	0.67	50.0	64.1	250	130	260	390

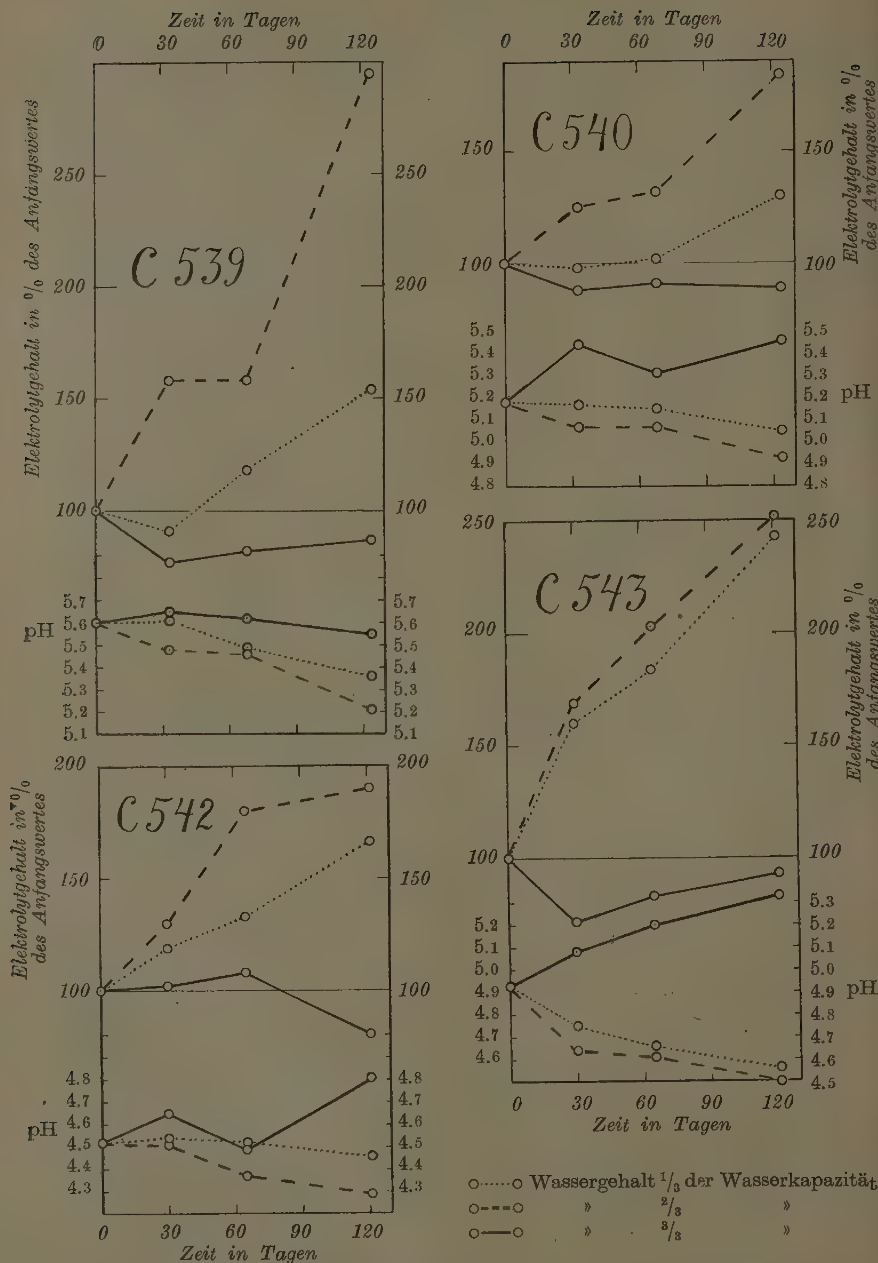


Abb. 8—11. Einfluss des Aufbewahrens von Bodenproben bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden auf den Elektrolytgehalt und die Azidität derselben.

Um das Verdunsten des Wassers zu verlangsamen, wurden die Gläser mit Papier bedeckt und dann vier Monate lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt (6. VII.—8. XII. 1927). Das verdunstete Wasser wurde von Zeit zu Zeit durch destilliertes Wasser ersetzt, sodass der Wassergehalt der Proben die ganze Zeit über derselbe blieb. Nach einem, zwei und vier Monaten wurden aus jedem Glase zwei Proben entnommen, so gross, dass sie ebenso viel Trockensubstanz enthielten wie 20 ccm lufttrockener Boden. Die eine der Proben liess man bei Zimmertemperatur eintrocknen, die andere wurde sogleich in eine Flasche getan, soviel dest. Wasser hinzugefügt, dass insgesamt 80 ccm Wasser (+ hygroskopisches Wasser) vorhanden waren, eine Stunde geschüttelt und am folgenden Tage das elektrische Leitvermögen und der pH gemessen. Wenn die andere Probe lufttrocken geworden war, wurde mit ihr ebenso verfahren. Auch mit den Bodenproben im ursprünglichen Zustande wurden dieselben Bestimmungen ausgeführt.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind in Tab. XIX [1]) dargestellt. Um darüber Aufschluss zu gewinnen, ob neben dem »pH des Bodens» auch seine Azidität sich verändert hat, sind ausser den gemessenen pH-Werten auch andere Werte (pH_0) aufgeführt, die nach der Gleichung: $pH_0 = pH + \log \sqrt{x}$ berechnet sind (s. S. 30), worin x den Elektrolytgehalt des Auszuges bedeutet, ausgedrückt als Millinormalität. Diese berechneten Werte besagen also, wie gross der pH sein würde bei dem Elektrolytgehalte des Auszuges 1 Milliäqu. im Liter oder, als $CaCl_2$ berechnet, 55.5 mg/l. Obgleich die hier benutzte Formel nur annähernd stichhaltig ist, kann doch der möglicherweise bei der Korrektion (ΔpH) an den gemessenen pH-Werten entstehende Fehler nicht bedeutend sein, weil die Korrektionen selbst, wie aus der Tabelle ersichtlich, ziemlich gering sind.

Wie zu erwarten war, vermehrte sich der Gehalt der Bodenproben an leichtlöslichen Elektrolyten, wenn dieselben bei einem solchen Feuchtigkeitsgrade aufbewahrt wurden, welcher den Zutritt von Luft zum Boden gestattete. Bei allen andern Proben ausser bei Probe C 541 ist das Anwachsen des Elektrolytgehaltes offenbar der Wirksamkeit der Mikroflora zuzuschreiben, daraus zu schliessen, dass der Elektrolytgehalt langsamer wächst, wenn der Wassergehalt nur ein Drittel der vollen Wasserkapazität beträgt, als wenn der Wassergehalt doppelt so gross ist, obgleich natürlich der Luftzutritt zum Boden im ersteren Falle besser ist als im letzteren. Dagegen beruht wohl das Anwachsen des Elektrolytgehaltes bei der

[1]) Ein Teil der Resultate ist auch graphisch in den Abb. 8—11 dargestellt.

Tabelle XIX.

Einfluss des Aufbewahrens von Bodenproben bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden auf die Azidität derselben.

Probe	Aufbewahrungszeit in Tagen	Aufbewahrungs- resp. Anfangsfeuchtigkeit in Prozenten der vollen Wasserkapazität	Frische Proben				Lufttrockene Proben			
			Elektrolyte in mg/l	pH	Δ pH $= \log \sqrt{x}$	pH_0	Elektrolyte in mg/l	pH	Δ pH $= \log \sqrt{x}$	pH_0
C539	0	49.0	22	5.60	—0.20	5.40	29	5.27	—0.14	5.13
	33	33.3	20	5.61	—0.22	5.39	27	5.52	—0.16	5.36
	»	66.7	35	5.48	—0.10	5.38	38	5.46	—0.08	5.38
	»	100.0	17	5.65	—0.25	5.40	22	5.46	—0.20	5.26
	68	33.3	26	5.49	—0.17	5.32	49	5.43	—0.02	5.41
	»	66.7	35	5.46	—0.10	5.36	54	5.40	—0.00	5.40
	»	100.0	18	5.62	—0.24	5.38	31	5.50	—0.13	5.37
	124	33.3	34	5.36	—0.11	5.25	41	5.39	—0.06	5.33
	»	66.7	65	5.21	+0.03	5.24	64	5.31	+0.03	5.34
	»	100.0	19	5.55	—0.23	5.32	27	5.62	—0.16	5.46
C540	0	56.0	56	5.18	+0.00	5.18	57	5.24	+0.01	5.25
	33	33.3	55	5.17	—0.00	5.17	55	5.23	—0.00	5.23
	»	66.7	70	5.07	+0.05	5.12	71	5.19	+0.05	5.24
	»	100.0	49	5.44	—0.02	5.42	50	5.33	—0.02	5.31
	68	33.3	57	5.15	+0.01	5.16	66	5.17	+0.04	5.21
	»	66.7	74	5.07	+0.06	5.13	103	5.13	+0.13	5.26
	»	100.0	51	5.31	—0.02	5.29	64	5.39	+0.03	5.42
	124	33.3	73	5.05	+0.06	5.11	76	5.16	+0.07	5.23
	»	66.7	103	4.93	+0.13	5.06	94	5.09	+0.12	5.21
	»	100.0	50	5.45	—0.02	5.43	49	5.48	—0.02	5.46
C541	0	98.7	61	6.64	+0.02	6.66	132	5.80	+0.19	5.99
	33	66.7	157	5.78	+0.22	6.00	184	5.78	+0.26	6.04
	»	100.0	101	6.56	+0.13	6.69	130	5.81	+0.19	6.00
	68	33.3	280	5.32	+0.35	5.67	341	5.25	+0.35	5.60
	»	66.7	211	5.80	+0.29	6.09	229	5.57	+0.31	5.88
	»	100.0	129	7.23	+0.18	7.41	189	5.40	+0.26	5.66
	124	33.3	489	5.00	+0.47	5.47	458	4.84	+0.46	5.30
	»	66.7	322	5.35	+0.38	5.73	437	4.87	+0.45	5.32
	»	100.0	200	5.95	+0.28	6.23	208	5.57	+0.29	5.86
C542	0	78.2	101	4.52	+0.13	4.65	120	4.63	+0.17	4.80
	30	33.3	120	4.54	+0.17	4.71	130	4.58	+0.19	4.77
	»	66.7	131	4.51	+0.19	4.70	138	4.60	+0.20	4.80
	»	100.0	103	4.65	+0.13	4.78	99	4.68	+0.13	4.81
	65	33.3	134	4.52	+0.19	4.71	162	4.53	+0.23	4.76
	»	66.7	182	4.37	+0.26	4.63	186	4.43	+0.26	4.69
	»	100.0	109	4.49	+0.15	4.64	125	4.52	+0.18	4.70
	121	33.3	168	4.46	+0.24	4.70	177	4.47	+0.25	4.72
	»	66.7	192	4.29	+0.27	4.56	201	4.35	+0.28	4.63
	»	100.0	81	4.81	+0.08	4.89	96	4.68	+0.12	4.80

Probe	Aufbewahrungszeit in Tagen	Aufbewahrungs- resp. Anfangsfeuchtigkeit in Prozenten der vollen Wasserkapazität	Frische Proben: Elektrolyte in mg/l	pH	Δ pH = log $\sqrt{x}$	pH_0	Lufttrockene Proben: Elektrolyte in mg/l	pH	Δ pH = log $\sqrt{x}$	pH_0
	0	64.1	42	4.93	—0.06	4.87	49	4.97	—0.02	4.95
	30	33.3	67	4.75	+0.04	4.79	68	4.78	+0.04	4.82
	»	66.7	71	4.64	+0.05	4.69	79	4.69	+0.08	4.77
	»	100.0	30	5.08	—0.14	4.94	32	5.04	—0.12	4.92
C543	65	33.3	77	4.66	+0.07	4.73	89	4.74	+0.10	4.84
	»	66.7	85	4.61	+0.09	4.70	119	4.62	+0.16	4.78
	»	100.0	35	5.20	—0.10	5.10	46	5.06	—0.04	5.02
	121	33.3	102	4.56	+0.13	4.69	105	4.62	+0.14	4.76
	»	66.7	106	4.50	+0.14	4.64	124	4.56	+0.17	4.73
	»	100.0	39	5.33	—0.08	5.25	44	5.10	—0.05	5.05

Probe C 541 in der Hauptsache auf rein chemischen Oxydationsvorgängen; denn erstens erfolgte sie rascher in der bei geringstem Feuchtigkeitsgehalt aufbewahrten Probe, zweitens enthielt die Probe reichlich Ferroverbindungen und Sulfide, und drittens ist es wahrscheinlich, dass solch eine aus mehr als ein Meter Tiefe entnommene Tonprobe wenigstens zu Anfang arm an Mikroorganismen gewesen ist.

Beim Anfbewahren der Proben in mit Wasser gesättigtem Zustande stieg der Elektrolytgehalt bedeutend weniger oder verringerte sich sogar geradezu.

In fast allen Fällen gingen aus den getrockneten Proben mehr Elektrolyte in Lösung als aus der entsprechenden Menge frischen Bodens.

Was alsdann die pH-Werte anbetrifft, so sind dabei die grossen Veränderungen im pH der Probe C 541 besonders augenfällig. Wie früher erwähnt wurde, ergab dieser Boden einen pH-Wert von 7.84, als die dem Boden direkt entnommene Probe kurze Zeit vor der Messung mit Wasser im Reagenzrohr geschüttelt wurde. Beim Schütteln desselben Bodens eine Stunde lang mit Wasser in der Flasche zeigte die Suspension den pH-Wert 6.64 und im lufttrockenen Zustande ergab die Probe den Wert pH = 5.80. Bei vier Monate lang dauerndem Aufbewahren der Proben bei einem Feuchtigkeitsgehalte von einem Drittel der vollen Wasserkapazität war der pH bei Verwendung von frischem Boden 5.00, bei Verwendung von lufttrockenem 4.48. Die Menge der leichtlöslichen Elektrolyte stieg in vier Monaten von 61 mg auf 489 mg pro Liter Auszug. Schon aus der Farbenveränderung der Probe konnte man schliessen, dass darin eine Oxydation des Eisens von Ferro- zu Ferriform stattgefun-

den hatte. Offenbar handelte es sich um die Oxydation (und Hydrolyse) von Ferrosulfid zu Ferrihydroxyd und Schwefelsäure. Dadurch erklärt sich sehr gut sowohl die starke Zunahme des Elektrolytgehaltes wie auch die Abnahme des pH bei mässig trockener Aufbewahrung des Bodens oder beim Trocknen von Boden, der feucht aufbewahrt worden war. Die Zunahme der Azidität selbst ist indessen in Wirklichkeit nicht so gross, wie man aus den erhaltenen pH-Werten schliessen könnte, denn, wie schon früher erwähnt, bewirkt ein hoher Ferro-Ionengehalt der Lösung zu grosse pH-Werte bei der Anwendung des Chinhydronverfahrens.

In den übrigen bei diesem Versuch verwendeten Böden waren die pH-Veränderungen bei weitem nicht so gross wie in der soeben besprochenen Untergrundprobe. Fast ausnahmslos war der pH am niedrigsten in den bei mittlerer Feuchtigkeit (zwei Drittel der Wasserkapazität) aufbewahrten Proben, und zwar sank deren pH mit wachsender Aufbewahrungszeit. Auch beim Aufbewahren der Böden bei geringstem Wassergehalt (ein Drittel der Wasserkapazität) nahm der pH ab, wenn auch langsamer, vermutlich weil dieser Feuchtigkeitsgehalt der Mikroflora nicht gleich günstig war wie der vorgenannte. Bei dem mit Wasser gesättigt aufbewahrten Boden waren die Veränderungen des pH etwas unregelmässig, aber in grossen Zügen stieg der pH mit wachsender Aufbewahrungszeit. Dies ist leicht zu verstehen, denn in einem mit Wasser gesättigten Boden herrschen Reduktionsvorgänge (Denitrifikation, Ammonifikation etc.), die, im Gegensatz zu den Oxydationsprozessen, die Azidität vermindern.

Wenn wir betrachten, wie die Trocknung dieser bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden aufbewahrten Bodenproben auf die pH-Werte eingewirkt hat, so bemerken wir, dass die Trocknung nur bei der Untergrundprobe C 541 grössere Veränderungen hervorgerufen hat. In den übrigen Böden sind die Veränderungen nur gering und überdies verschieden gerichtet: bei den mit Wasser gesättigten Böden setzte das Trocknen im allgemeinen den pH herab, aber vermehrte denselben meistens um ein weniges in den weniger feucht aufbewahrten Proben.

Aus Tab. XIX ersieht man, dass in denjenigen Fällen, wo der pH unter dem Einfluss des Aufbewahrens oder Trocknens vermindert wurde, der Elektrolytgehalt auch fast immer gestiegen ist, wogegen derselbe, wo der pH gestiegen ist, sich entweder verkleinert oder höchstens nur wenig zugenommen hat. Daraus folgt, dass die Veränderungen im »pH des Bodens» beträchtlich grösser sind als die Veränderung in den gleichem Elektrolytgehalt entsprechenden pH-Werten (pH_0). Auch diese genannten Veränderungen sind jedoch genügend

deutlich um die Ansicht zu stützen, es habe sich auch die Azidität des Bodens in manchen Fällen beim Aufbewahren der Proben im frischen Zustande etwas verändert.

5. Der Einfluss der künstlichen Düngemittel auf die Azidität des Bodens.

Mehrere Verfasser haben die Frage erörtert, wie der Gebrauch von Kunstdünger auf die Reaktion des Bodens einwirkt. Dabei ist in erster Linie die physiologische Reaktion der Düngersalze in Betracht gezogen worden. Ich will diese Seite der Frage nicht berühren, sondern behandele die Frage nur unter dem Gesichtspunkt, wie der Zusatz von Kunstdünger zum Boden als solcher, also ohne die Mitwirkung von Pflanzen, die Reaktion des Bodens beeinflusst.

Es ist klar, dass die Neutralsalze, auch wenn sie in Gestalt von Düngersalzen angewendet werden, vergrössernd auf die $[H^{\cdot}]$ der Bodenlösung saurer Böden wirken müssen; aber ob dieser Einfluss auch messbar ist, hängt davon ab, um wieviel der Düngersalzzusatz den Elektrolytgehalt der Bodenlösung relativ vergrössert. Dies wiederum ist, ausser von der Menge des Düngers, auch vom Gehalt des Bodens an leichtlöslichen Elektrolyten abhängig.

Wir können annähernd berechnen, zu welcher Grössenordnung die durch die künstliche Düngung verursachten Veränderungen im Elektrolytgehalt der Bodenlösung gehören können, und daraus können wir fernerhin berechnen, in welchem Masse der »pH des Bodens» sich unter dem Einfluss irgendeiner Kunstdüngung verändern kann.

Wenn wir uns vorstellen, dass sich die Düngung gleichmässig in einer 20 cm tiefen Bodenschicht verbreitet, bedeutet ein Kilogrammäquivalent pro Hektar dasselbe wie ein Milligrammäquivalent pro 2 Liter Boden. Wenn zur Aufschlämmung des Bodens das fünffache Volumen Wasser verwendet wird, wird das oben erwähnte 1 Milliäqu. in 10 Liter Wasser aufgelöst, was einem Elektrolytgehalt = 0.0001-normal entspricht. Da die Ackerböden Finnlands nach den Untersuchungen der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt normalerweise durchschnittlich ca 5 Milliäqu. leichtlösliche Elektrolyte pro Liter enthalten, würde also um den Elektrolytgehalt des Bodenwassers zu verdoppeln eine ca 10 Kilogrammäquivalent starke Kunstdüngung pro Hektar erforderlich sein, oder, wenn wir als durchschnittliches Äquivalentgewicht der Düngersalze 80 berechnen, etwa 800 kg. Tatsächlich braucht man dazu noch grössere Mengen, denn ein Teil der dem Boden zugeführten Ionen

entfernt sich aus der Lösung anderweitig als durch Austausch gegen andere Ionen. Wenn der Elektrolytgehalt sich verdoppelt, sinkt der pH höchstens um $0.5 \times \log 2 = 0.15$ (s. S. 29). Daraus ersehen wir, dass nur bei sehr elektrolytarmen Böden die gebräuchlichen Mengen neutraler Düngersalze den »pH des Bodens» in beträchtlichem Masse herabsetzen können.

Die neutralen Kunstdüngemittel vermehren aber natürlich nicht die Azidität des Bodens. Sie vergrössern zwar die Azidität des Bodenwassers, aber verkleinern dabei die Azidität der Bodenteilchen selbst. Dagegen vermehrt solch an und für sich schon stark saures Düngemittel wie Superphosphat die Azidität des Bodens, wenn auch, wie man leicht berechnen und auch experimentell nachweisen kann, nur in ziemlich geringem Masse.

Es ist klar, dass man zur Neutralisierung der durch die Superphosphatdüngung bewirkten Azidität ebenso viel Base benötigt wie zur Neutralisierung der verwendeten Superphosphatmenge selbst. Das Letzterwähnte hängt aber zum grossen Teil davon ab, bis zu welchem pH-Werte die Neutralisierung durchgeführt wird, sowie in gewissem Grade davon, welche Base benutzt wird. Dies geht auch aus den von mir ausgeführten elektrometrischen Titrationen von Superphosphatlösungen hervor, über die ich hier nur Folgendes erwähne.

Zu 25 ccm einer zweiprozentigen Superphosphatlösung (in Wasser lösliche $P_2O_5 = 20.6$ %) wurden verschieden grosse Mengen von KOH- bezw. $Ca(OH)_2$-Lösung hinzugefügt; die Mischung wurde mit Wasser auf 50 ccm verdünnt, umgeschüttelt und der pH elektrometrisch gemessen. Aus der Titrationskurve kann man berechnen, dass, um 100 kg Superphosphat soweit zu neutralisieren, dass der pH seiner einprozentigen Lösung resp. 5, 6 und 7 beträgt, folgende Mengen $CaCO_3$ erforderlich sind:

	Nach der KOH-Kurve	Nach der Ca $(OH)_2$-Kurve
pH = 5	3 kg	3 kg
pH = 6	10 kg	14 kg
pH = 7	17 kg	20 kg

Obgleich die wässrige Lösung des Superphosphates an sich stark sauer ist — der pH der einprozentigen Lösung betrug etwa 3.0 — sind demnach zur Neutralisierung der gebräuchlichen Superphosphatmengen höchstens ein paar hundert kg Kalk pro Hektar erforderlich. Da man weiss, dass die Pufferkraft der meisten Kulturböden so gross ist, dass man Tausende von Kilogramm Kalk pro Hektar braucht, um den »pH des Bodens» um eine Einheit zu erhöhen, so ist es ohne

weiteres klar, dass ein paar Dutzend Kilogramm Kalk hierhin oder dorthin die Reaktion des Bodens so wenig beeinflussen, dass man es kaum messen kann. So dürfte denn wohl die Verwendung von einigen 100 Kilogramm Superphosphat pro Hektar nicht imstande sein, die Azidität des Bodens in messbarem Masse zu vergrössern. Dies beweisen auch meine folgenden Versuche:

50 ccm lufttrockenen Bodens wurden ausgeschüttelt mit je 200 ccm reinen Wassers resp. einer Lösung, welche 10 (bezw. 25) mg Superphosphat enthielten, was 400 (bezw. 1 000) kg/ha bis zu einer Tiefe von 20 ccm entspricht. Ausserdem wurden als Aufschlämmungsflüssigkeit 0.0009-norm. und 0.1-norm. $CaCl_2$-Lösung benutzt, die letzterwähnte sowohl als solche wie auch mit einem Zusatz von 25 mg Superphosphat. Bei den Versuchen kamen vier verschiedene Bodenproben, C 539, C 540, C 542 und C 543 zur Anwendung, dieselben Proben, welche auch zu den auf S. 85—91 dargestellten Versuchen benutzt waren. Nach zweitägiger Behandlung wurden die elektrische Leitfähigkeit und der pH der Aufschlämmung gemessen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle (XX) dargestellt.

Tabelle XX.

Einfluss des Superphosphatzusatzes auf die Azidität des Bodens.

Aufschlämmungsflüssigkeit	C 539		C 540		C 542		C 543	
	$\varkappa \cdot 10^6$	pH	$\varkappa \cdot 10^6$	pH	$\varkappa \cdot 10^6$	pH	$\varkappa \cdot 10^6$	pH
H_2O	61	5.51	111	5.33	232	4.66	99	5.01
H_2O + 10 mg Superphosphat	111	5.26	142	5.22	270	4.63	136	4.91
H_2O + 25 mg Superphosphat	142	5.25	195	5.14	317	4.58	183	4.84
0.0009-n. $CaCl_2$	142	5.25	178	5.14	315	4.60	178	4.76
0.1-n. $CaCl_2$	—	4.40	—	4.38	—	3.90	—	4.00
0.1-n. $CaCl_2$ + 25 mg Superphosphat	—	4.40	—	4.38	—	3.90	—	4.00

Wie man sieht, setzt das Superphosphat den pH der Bodenaufschlämmung deutlich herab; aus den Zahlen geht aber ebenfalls hervor, dass dies in der Hauptsache auf dem Anwachsen des Elektrolytgehaltes in den Auszügen beruht. Eine Superphosphatdüngung von 1 000 kg/ha setzt den pH nicht mehr herab als eine solche $CaCl_2$-»Düngung», welche den Elektrolytgehalt des Bodenauszuges um den gleichen Betrag vermehrt wie der Superphosphatzusatz. Wenn man zu der Aufschlämmung des Bodens eine genügend starke Salzlösung benutzt, kann die durch die Superphosphatdüngung verursachte Zunahme des Elektrolytgehaltes unberücksichtigt bleiben. So war der pH der Aufschlämmung bei Verwendung von 0.1-norm. $CaCl_2$-Lösung bis auf zwei Dezimalen ganz derselbe, unabhängig

davon, ob Superphosphat (1 000 kg/ha) hinzugefügt worden war oder nicht.

TUORILA (1928) hat den Einfluss verschieden grosser Schwefelsäurezusätze auf die Azidität von Torfproben untersucht und ihn mit dem Einfluss von Superphosphatzusätzen verglichen, welche ebenso viel titrierbare Säure enthielten. Es erwies sich, »dass bei Zusatz von 1 und 2 kg Säure pro 1000 kg Torf die pH-Zahlen sogar stärker erniedrigt werden, wenn die Säure in Form von Superphosphat zugegeben ist, als wenn sie als freie Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Bei der Anwendung von grösseren Mengen ist dagegen die Wirkung deutlich umgekehrt.» TUORILA will die Aufklärung dieser Erscheinung späteren Untersuchungen überlassen. Wir können jedoch schon jetzt sagen, dass die Ursache in dem höheren Elektrolytgehalt der Superphosphataufschlämmungen zu suchen ist. In Wirklichkeit wurde ja in TUORILAS Versuchen auch nicht der Einfluss der Schwefelsäure- und Superphosphatzusätze auf die Azidität des Torfes sondern nur auf den pH seiner wässrigen Aufschlämmung ermittelt.

6. Der Einfluss der Kalkung auf die Azidität und den Elektrolytgehalt des Bodens.

Da sich in der Literatur, soweit ich bemerkt habe, keine Mitteilungen darüber finden, wie das Kalken des Bodens seinen Gehalt an leichtlöslichen Elektrolyten beeinflusst, dürfte es wohl angezeigt sein, auch diese Frage mit einigen Worten zu berühren.

Zur Bestimmung des Kalkungsbedarfs (oder »Kalkbedarfs», wie man es auch bezeichnet) des Bodens sind im Laufe der Zeiten eine grosse Zahl von Methoden vorgeschlagen worden; aber die meisten von ihnen besitzen heutzutage nur noch historischen Wert. An die erste Stelle unter den gegenwärtig in Gebrauch befindlichen Verfahren dürften diejenigen Methoden zu setzen sein, welche auf die elektrometrische Titration des Bodens gegründet sind. Dabei wird bekanntlich elektrometrisch gemessen der pH-Wert der Bodenaufschlämmung bei Versetzung derselben mit verschieden grossen Basemengen. Aus der Titrationskurve kann man direkt den einer beliebigen Basemenge entsprechenden pH-Wert ablesen. Als Base sind bei solchen Titrationen in erster Linie NaOH, Na_2CO_3, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$ verwendet worden. Die Gestalt der Titrationskurve hängt beträchtlich von der verwendeten Base ab. So sind die bei Gebrauch von Na-Hydroxyd gefundenen Werte stets höher als diejenigen bei Gebrauch äquivalenter Mengen von Ca- oder Ba-

Hydroxyd (vgl. S. 63). Ebenso ergeben sich bei Anwendung von Hydroxyd andere Titrationskurven als bei Gebrauch von Karbonat des gleichen Metalls (TUORILA 1928). Worauf die Verschiedenheit in der neutralisierenden Wirkung der Alkali- und Erdalkalihydroxyde beruht, darüber wird in anderem Zusammenhange berichtet (S. 132). Vorläufig möchte ich die Aufmerksamkeit einem Umstand zuwenden, den man beachten muss, wenn man die bei Gebrauch von $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$ ermittelten Titrationskurven mit einander vergleicht.

Wenn die Azidität des Bodens von auf der Oberfläche der Bodenteilchen befindlichen $H^{\cdot}$-Ionen herrührt — mögen diese nun von aussen her (»Adsorptionstheorie») oder von den Bodenteilchen selbst (»Azidoidtheorie») kommen—, so beruht die den Boden neutralisierende Wirkung von $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$ darauf, dass $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen von der Oberfläche der Bodenteilchen $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung verdrängen, welche sich dort mit OH'-Ionen zu H_2O bezw. mit CO_3''-Ionen zu HCO_3' verbinden. Nur in dem Falle, dass die $[H^{\cdot}]$ der Lösung hinreichend hoch ist, wirkt auch das Bikarbonation neutralisierend, und dann ist der pH der Aufschlämmung derselbe wie bei Gebrauch von Ca-Hydroxyd. Wenn dagegen die Bikarbonationen zum grösseren oder geringeren Teil in der Lösung bleiben, so ist der pH der Aufschlämmung niedriger als bei Gebrauch der äquivalenten Menge Ca-Hydroxyd. So verhält es sich aus zwei Gründen: Erstens bleibt der Boden selbst saurer, weil sich weniger $H^{\cdot}$-Ionen daraus entfernen als bei Gebrauch von Ca-Hydroxyd, und zweitens bleibt die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ der Lösung grösser.

In Tab. XXI sind die Ergebnisse dargestellt, die sich bei der elektrometrischen Titration gewisser Bodenproben ergeben haben. Diese Titrationen wurden so ausgeführt, dass 20 ccm Boden innerhalb 2—3 Tagen je ein bis zwei Stunden mit 80 ccm Wasser geschüttelt wurden, welches verschieden grosse Mengen $CaCO_3$ oder $Ca(OH)_2$ enthielt, und am Tage nach der letzten Ausschüttelung das elektrische Leitvermögen und der pH der Aufschlämmung gemessen wurden. Die eingeklammerten Zahlen sind durch Interpolation gewonnen. Sie sind zur Erleichterung des Vergleichs zwischen Ca-Hydroxyd und Ca-Karbonat angeführt worden.

Aus der Tabelle geht hervor, dass der $CaCO_3$-Zusatz den Elektrolytgehalt (= elektrische Leitfähigkeit) der Bodenaufschlämmung vergrössert, und zwar ist die Vergrösserung bei dem gleichen $CaCO_3$-Zusatz im allg. um so grösser, je höher der pH ist, was natürlich von dem oben besprochenen Einfluss der $H^{\cdot}$-Ionen auf die Existenzmöglichkeit der Bikarbonationen herrührt.

Tabelle XXI. Einfluss von $Ca(OH)_2$- und $CaCO_3$-Zusätzen auf die Azidität und den Elektrolytgehalt des Bodens.

Probe	Verwendete Base		Elektrolytgehalt, pH und pH_0 einer Aufschlämmung, wenn auf ein Liter Boden die folgenden $Ca(OH)_2$- resp. $CaCO_3$-Mengen (in Milliäqu.) verwendet wurden:								
			0	10	20	25	40	50	60	80	100
C 275	$Ca(OH)_2$	Elektrol. mg/l	51	61	75		107		138		
		pH	5.50	5.94	6.21		6.63		6.97		
		pH_0	5.49	5.96	6.27		6.77		7.17		
C 352	$Ca(OH)_2$	Elektrol. mg/l	48	54	65		87			165	
		pH	4.86	5.19	5.52		5.99			6.64	
		pH_0	4.83	5.19	5.55		6.09			6.88	
C 697	$Ca(OH)_2$	Elektrol. mg/l	325	330	333		345		353	363	
		pH	4.64	5.03	5.40		6.12		6.78	7.32	
D 44	$Ca(OH)_2$	Elektrol. mg/l	63	66		79	90		113	140	
		pH	4.60	4.87		5.18	5.47		5.84	6.15	
		pH_0	4.63	4.90		5.26	5.58		5.99	6.35	
D 45	$Ca(OH)_2$	Elektrol. mg/l	35	41		54	72		92	113	
		pH	5.59	5.93		6.25	6.53		6.86	7.15	
		pH_0	5.49	5.87		6.25	6.58		6.97	7.30	
C 863	$Ca(OH)_2$	Elektrol. mg/l	161	(166)	171	(174)	183	(196)	209	234	
		pH	4.80	(5.05)	5.29	(5.40)	5.71	(5.88)	6.04	6.30	
		pH_0	5.03	(5.29)	5.54	(5.65)	5.97	(6.15)	6.33	6.61	
	$CaCO_3$	Elektrol. mg/l	161	(170)	(180)	187	(215)	237		344	417
		pH	4.80	(5.04)	(5.28)	5.40	(5.67)	5.86		6.20	6.30
		pH_0	5.03	(5.29)	(5.54)	5.66	(5.97)	6.17		6.59	6.74
D 487	$Ca(OH)_2$	Elektrol. mg/l	1 510			1 600		1 620		1 660	
		pH	3.61			3.94		4.27		4.80	
	$CaCO_3$	Elektrol. mg/l	1 510			1 670		1 650			1 800
		pH	3.61			3.95		4.27		(4.81)	5.20
D 706	$Ca(OH)_2$	Elektrol. mg/l	58	(76)	(93)	102	(132)	154	(185)	259	
		pH	4.76	(5.09)	(5.42)	5.58	(5.99)	6.23	(6.40)	6.70	
		pH_0	4.77	(5.16)	(5.53)	5.71	(6.18)	6.45	(6.66)	7.04	
	$CaCO_3$	Elektrol. mg/l	58	(80)	(105)	120	(185)	235	(248)	(335)	402
		pH	4.76	(5.08)	(5.39)	5.54	(5.90)	6.10	(6.20)	(6.39)	6.55
		pH_0	4.77	(5.16)	(5.53)	5.71	(6.16)	6.41	(6.52)	(6.78)	6.98
D 486	$CaCO_3$	Elektrol. mg/l	101			173		299			447
		pH	4.62			5.63		6.20			6.47
		pH_0	4.75			5.88		6.57			6.92
D 488	$CaCO_3$	Elektrol. mg/l	388			390		465			679
		pH	4.18			4.89		5.51			6.16
		pH_0	4.60			5.31		5.97			6.70

Ferner ersehen wir aus der Tabelle, dass auch der $Ca(OH)_2$-Zusatz die elektrische Leitfähigkeit der Bodenaufschlämmung vergrössert hat, was a priori nicht selbstverständlich war. Von diesem Phänomen, dass nämlich ein Basezusatz die elektrische Leitfähigkeit der Bodenaufschlämmung steigert, ist schon früher (S. 60) die Rede gewesen. In Ergänzung der Annahmen, die damals zur Erklärung dieses Phänomens angeführt wurden, kann noch erwähnt werden, dass dasselbe wenigstens teilweise auf Bakterientätigkeit beruht, danach zu schliessen, dass die elektrische Leitfähigkeit der Bodenaufschlämmungen, denen $Ca(OH)_2$ zugesetzt worden ist, mit der Zeit wächst [1]).

Wenn der Elektrolytgehalt der wässrigen Bodenaufschlämmung klein ist, vergrössert der $CaCO_3$- (und auch $Ca(OH)_2$-) Zusatz ihn relativ stark. Hierbei werden die Titrationskurven flacher verlaufen, als wenn alle bestimmten pH-Werte dem gleichen Elektrolytgehalt entsprächen. Dies erhellt, wenn man die entsprechenden pH- und pH_0-Werte[2]) in Tab. XXI mit einander vergleicht.

Wie schon oben besprochen wurde, muss die neutralisierende Wirkung von $CaCO_3$ und von $Ca(OH)_2$ gleich gross sein, solange die $[H^{\cdot}]$ der Lösung so hoch ist, dass auch alle HCO_3'-Ionen an der Neutralisierung teilnehmen. TUORILA (1928) hat nachgewiesen, dass man bei der elektrometrischen Titration von Torf mit Karbonat und Hydroxyd gleiche Resultate erhält, solange der pH kleiner ist als 6, aber dass oberhalb dieser Grenze die Karbonatkurve langsamer ansteigt als die Hydroxydkurve. Diese Beobachtung wird auch durch meine Versuche bestätigt.

Es ist offenbar, dass auch, wenn der pH oberhalb 6 liegt, die Titration mit $CaCO_3$ gleiche Werte ergibt wie die Titration mit $Ca(OH)_2$, wenn man auf die eine oder andere Art dafür sorgt, dass die CO_2-Konzentration in beiden Fällen die gleiche wird. TOVBORG JENSEN (1924) hat bei der Titration des Bodens mit $Ca(OH)_2$ das Verfahren benutzt, dass durch die Aufschlämmung zum Schluss

[1]) So ergab z. B. die Probe D 706, bei Zusatz von 80 Milliäqu. $Ca(OH)_2$ pro 1 Liter Boden, nach zweistündigem Schütteln und zweistündigem Stehenlassen das Resultat: pH = 7.70, Elektrolyte 185 mg/l; aber drei Tage nach der Behandlung wurde, wie man aus Tab. XXI ersieht, gefunden: pH = 6.70, Elektrolyte 259 mg/l.

[2]) Diese pH_0-Werte, ebenso wie die in Tab. XIX dargestellten pH_0-Werte, drücken aus, wie gross der pH sein würde, wenn die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ 1-millinormal ist, falls zwischen dem pH und der $[Ca^{\cdot\cdot}]$ das durch die auf S. 29 dargestellte Gleichung — $pH = pH_0 - 0.5 \times \log [{}^1/_2 Ca^{\cdot\cdot}]$ — angegebene Abhängigkeitsverhältnis herrscht.

Luft oder besser, erst CO_2 und dann Luft, gesaugt wird, sodass die in der Lösung bleibende CO_2 sich im Gleichgewicht mit dem CO_2-Gehalt der Luft befindet. Dies ist ein besonders empfehlenswertes Verfahren, wenn so grosse $Ca(OH)_2$-Mengen verwendet werden, dass die Aufschlämmung stark alkalisch wird. Wenn man auch bei Gebrauch von $CaCO_3$ schliesslich Luft durch die Mischung saugen würde, so würden die Titrationskurven wohl mit den bei Gebrauch von Hydroxyd erhaltenen Kurven zusammenfallen.

Der praktische Zweck einer Titrationskurve ist die Bestimmung des Kalkungsbedarfs des Bodens; aber dieselbe gibt uns auch eine mehr oder weniger deutliche Vorstellung von der »Pufferkraft» des Bodens gegenüber Base- und Säurezusätzen, eine Eigenschaft, die auch theoretisch ganz interessant ist. Die Grösse dieser Pufferkraft kann ausgedrückt werden und wird ausgedrückt auf verschiedene Weise, wie es die in der Literatur anzutreffenden, zahlreichen hierher gehörenden Bezeichnungen, wie Tovborg Jensens (1924) »Pufferfläche» und »Pufferzahl», Brenners (1927) »aktuelle Reaktionsamplitude», Uhls (1927) »Wasserstoffkapazität», Odéns (1927) »Pufferungskoeffizient», »Pufferungseffekt» und »Pufferungskapazität», beweisen.

Ich möchte hier diese verschiedenen Ausdrucksweisen nicht eingehender beurteilen, sondern statt dessen die Aufmerksamkeit einem bisher unberücksichtigt gebliebenen Umstand zuwenden, der besonders beachtet werden muss, wenn man die »Pufferkraft» des Bodens Säuren gegenüber mit derjenigen Basen gegenüber vergleicht.

Wenn man zu einer Bodenaufschlämmung irgendeine Base hinzufügt, wächst, wie oben gezeigt wurde, der Elektrolytgehalt der Lösung nicht bedeutend, aber beim Zusatz von Säure wächst er mit einem der zugefügten Säuremenge beinahe äquivalenten Betrag. Eine geringe Menge HCl z. B. muss demnach, wenigstens, wenn es sich um saure Böden handelt, den pH der Bodenaufschlämmung mehr herabsetzen, als die äquivalente Menge $Ca(OH)_2$ ihn erhöht, und dieser Unterschied muss um so grösser sein, je kleiner der Elektrolytgehalt der wässrigen Bodenaufschlämmung ist. Dies kann man auch so ausdrücken, dass die Pufferung des Bodens einem Säurezusatz gegenüber kleiner ist als seine Pufferung einem Basezusatz gegenüber, oder: $\frac{dS}{dpH} < \frac{dL}{dpH}$ [1]. Dies beleuchtet folgender Versuch:

---

[1]) Hier bedeutet S den Säure- und L den Laugezusatz. Exakter als diese Definition der »Pufferung» von Michaelis (1922) ist die Definition von Koppel

Je 20 g der humosen Sandböden A 695 und A 819 sowie der humosen Lehmböden A 1087 und A 1262 wurden binnen 43 Stunden insgesamt etwa fünf Stunden mit je 100 ccm H_2O bezw. $Ca(OH)_2$-oder HCl-Lösung geschüttelt und die elektrische Leitfähigkeit sowie der pH der entstandenen Aufschlämmungen gemessen. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tab. XXII und in Abb. 12 dargestellt.

Tabelle XXII.

Einfluss vom Elektrolytgehalt eines Bodens auf seine Pufferkraft Säurezusätzen gegenüber.

Boden 20 g, Aufschlämmungsflüssigkeit 100 ccm.

Probe	Die Aufschlämmungsflüssigkeit enthielt 0.1-normal		$\varkappa_{18} \cdot 10^6$	$[Ca^{\cdot\cdot}]$ millinorm.	pH	pH_0
	$Ca(OH)_2$ ccm	HCl ccm				
A 695	5	—	425	3.95	6.55	6.85
	1	—	388	3.61	6.14	6.42
	—	—	380	3.52	6.03	6.30
	—	1	472	4.40	5.77	6.09
	—	5	870	8.35	5.05	5.52
	—	10	1 320	12.9	4.14	4.69
A 819	5	—	85	0.75	6.32	6.26
	1	—	67	0.60	6.00	5.89
	—	—	62	0.55	5.88	5.75
	—	1	160	1.45	5.49	5.57
	—	5	570	5.36	4.69	5.06
	—	10	1 040	10.1	3.99	4.49
A 1087	10	—	85	0.75	6.28	6.22
	1	—	57	0.50	5.54	5.39
	—	—	53	0.47	5.46	5.29
	—	1	145	1.32	5.10	5.16
	—	5	560	5.25	4.37	4.73
	—	10	1 020	9.88	3.72	4.22
A 1262	10	—	690	6.54	6.38	6.79
	1	—	630	5.95	5.49	5.88
	—	—	620	5.87	5.34	5.72
	—	1	673	6.38	5.16	5.56
	—	10	1 520	15.0	4.08	4.66

und SPIRO (1914), die man darstellen kann durch den Ausdruck: $\frac{dS}{dpH} - \frac{dS_0}{dpH}$ oder $\frac{d(S-S_0)}{dpH}$, worin S_0 die Säure- (oder Lauge-) menge bedeutet, welche in einer pufferfreien Lösung eine ebenso grosse Veränderung des pH zustande bringt wie die Säuremenge S in der betreffenden pufferhaltigen Lösung bei demselben pH.

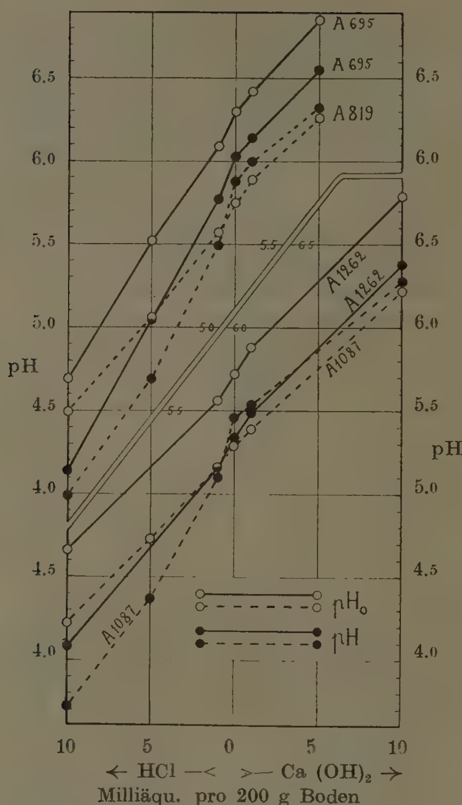


Abb. 12. Einfluss vom Elektrolytgehalt eines Bodens auf seine Pufferkraft Säurezusätzen gegenüber.

Wie man sieht, setzt der Säurezusatz in allen vier Fällen den pH mehr herab als die entsprechende $Ca(OH)_2$-Menge ihn erhöht, und der Unterschied ist beträchtlich grösser bei den elektrolytarmen Böden A 819 und A 1087 als bei den Proben A 695 und A 1262, deren wässrige Aufschlämmungen reichlicher Elektrolyte enthalten. Bei der Reduktion sämtlicher pH-Werte auf denselben Elektrolytgehalt (0.001-norm.) bemerkt man (s. die Kurven, welche die pH_0- Werte darstellen), dass kleine Säurezusätze die Azidität nicht nennenswert mehr vermehren, als die äquivalenten Laugemengen dieselbe vermindern.

Bei der Betrachtung von in der Literatur dargestellten Bodentitrationskurven, welche gleichzeitig den Einfluss von Base- und von Säurezusätzen auf den pH einer Bodenaufschlämmung veranschaulichen (s. z. B. Brenner 1924 u. 1927), bemerkt man, dass dieselben in vielen Fällen ihre Richtung gerade beim Durchgang durch den Nullpunkt verändern. Dies beruht offenbar auf dem oben dargestellten Einfluss der Säurezusätze auf den Elektrolytgehalt der Bodenaufschlämmung.

III. Das Wesen der Bodenazidität.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, unterscheiden sich die heutigen Vorstellungen über das Wesen der Azidität des Bodens in der Hauptsache von einander in der Art, wie sie das Auftreten von Wasserstoffionen in der Bodenaufschlämmung unter der Einwirkung von Neutralsalzen erklären. Nach KAPPENS Theorie sind die $H^{\cdot}$-Ionen aus dem Wasser gekommen, entweder so, dass die Kationen der Neutralsalze $Al^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen von den Oberflächen der Bodenteilchen in die Lösung gedrängt haben, welche, da sie Kationen schwacher Basen sind, aus der Lösung OH'-Ionen binden, sodass die $[H^{\cdot}]$ grösser wird, oder aber so, dass gewisse Bodenkolloide aus der Lösung OH'-Ionen adsorbiert haben, welche aus elektrostatischen Gründen die entsprechende Menge Kationen des Neutralsalzes mitgerissen haben, sodass in der Tat Base aus der Lösung verschwunden ist. Nach anderen Theorien stammen die $H^{\cdot}$-Ionen aus dem Boden selbst und sind von den Oberflächen der Bodenteilchen, in erster Linie der Bodenkolloide, weggelöst worden, auf denen sie nach der »Adsorptionstheorie» adsorbiert, nach der »Azidoidtheorie» wiederum aus Bodenazidoiden dissoziiert waren.

Wir wollen nun betrachten, wie diese Theorien bekannte Tatsachen zu erklären vermögen.

1. Die „Austauschaziditätstheorie". Das gegenseitige Verhältnis von $[H^{\cdot}]$ und $[Al^{\cdot\cdot\cdot}]$ einer Bodenaufschlämmung.

Es ist gewiss richtig, dass immer $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in die Lösung kommen, wenn man einen sauern Mineralboden mit Neutralsalzlösung behandelt. Nach NIKLAS und HOCK (1925) ist bei Mineralböden der Al-Gehalt des Auszuges mit Neutralsalzlösung ungefähr genau ebenso gross wie derjenige einer isohydrischen Al-Salzlösung, oder m. a. W., der pH des in Frage stehenden Auszuges hängt von dem Al-Gehalt desselben ab. Da der letztere einfach durch Titrieren

mit Lauge bestimmt werden kann, kann nach den erwähnten Verfassern die pH-Bestimmung gut durch Titration ersetzt werden. Der Umstand, dass zwischen dem pH und dem Al-Gehalt der Bodenaufschlämmung in vielen Fällen die oben erwähnte Übereinstimmung herrscht, beweist doch nicht die Richtigkeit jener Auffassung der KAPPEN'schen Schule, dass das Auftreten von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in der Lösung beim Zusatz von Neutralsalzen die Ursache für die Azidität derselben wäre, sondern es kann im Gegenteil ebenso gut die Folge von dem Anwachsen der $[H^{\cdot}]$ in der Aufschlämmung sein.

HAGER (1925 a) hat versucht, die Richtigkeit der KAPPEN'schen Auffassung experimentell auf folgende Art nachzuweisen:

Zu einer Bodensuspension, welche die ganze Zeit über im Rührapparat gerührt wurde, wurde KCl-Lösung zugesetzt, nach verschiedenen Zeitabschnitten kleine Proben mit einer Pipette entnommen und nach sofortigem Filtrieren auf pH untersucht. Es erwies sich, dass der pH schon nach 20 Sekunden denselben Wert erreicht hatte, welchen er noch nach 25 Stunden zeigte. Dies beweist nach HAGER, »dass bei der Behandlung stark saurer Böden mit Neutralsalzlösung nicht primär durch Austausch Wasserstoffionen und so Säuren entstehen, die dann sekundär u. a. Aluminium auflösen, sondern dass der Vorgang der Kappen'schen Erklärung entsprechend verläuft» (S. 166). Denn, falls das Inlösungkommen von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen erst sekundär geschieht, muss auch der pH mit der Zeit ansteigen, weil $H^{\cdot}$-Ionen zur Lösung der Al-Verbindungen verbraucht werden.

Nach PAGE (1926) ist dieser Beweis nicht bindend, denn auch die Azidoidtheorie fordert nicht, dass das Erscheinen von Al in der Lösung als sekundäres Phänomen anzusehen sei, sondern man kann sich vorstellen, dass Wasserstoff- und Aluminium-Ionen (PAGE spricht von Aluminiumhydroxyd) gleichzeitig in die Lösung geraten. Ich zitiere hier einige Sätze aus PAGEs Aufsatz (S. 242):

»*Gedroiz* has shown that the alumino-silicic complex of the soil shows an increasing tendency to decompose into its constituent oxides, as its state of saturation decreases. It is therefore reasonable to suppose that there is in the liquid phase in contact with the soil absorptive material, at any given degree of unsaturation of the latter, an equilibrium concentration not only of hydrogen ions but also of aluminium hydroxide, and that both these concentrations increase together. There would be, in fact, a definite relation between the hydrogen ion and the aluminium hydroxide concentration of the solution. If this relation is disturbed by the replacement of hydrogen ions from the complex, with a consequent increase in the hydrogen ion concentration of the liquid, it will be immediately readjusted by the further decomposition of the alumino-silicic complex and an increase in the aluminium hydroxide concentration of the solution. Hydrogen ion and aluminium hydroxide would in fact pass into the

solution together. This really amounts to saying that the time lag in the above postulated secondary reaction would be non-existent or too small to be detected.»

Die Unrichtigkeit der von HAGER aus seinem Versuch gezogenen Schlussfolgerung lässt sich jedoch m. E. nachweisen, ohne dass man seine Zuflucht zu dieser von PAGE dargelegten Vermutung zu nehmen braucht. Der Umstand, dass der pH der Lösung die ganze Zeit über nahezu unverändert geblieben ist, beweist ja nicht, dass auch ihr Al-Gehalt die ganze Zeit über derselbe geblieben ist. Er zeigt nur, dass die durch die zunehmende $[K^{\cdot}]$ der Lösung vorausgesetzte grössere $[H^{\cdot}]$ bald erreicht wird und erhalten bleibt, unabhängig von jenen sekundären Erscheinungen, die sie möglicherweise hervorruft. Falls zu diesen sekundären Erscheinungen z. B. die Auflösung von Aluminiumhydroxyd oder andern Al-Verbindungen gehört, so werden dabei natürlich $H^{\cdot}$-Ionen gebunden, aber zur Erhaltung des oben erwähnten Gleichgewichts (zwischen $[K^{\cdot}]$ und $[H^{\cdot}]$) müssen neue $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung treten, sodass der pH unverändert bleibt. Wie es sich in dieser Beziehung mit dem Al-Gehalt verhält, kann man wenigstens annähernd dadurch erfahren, dass man nach verschieden langen Zeiten aus der Aufschlämmung entnommene Proben mit Lauge titriert, m. a. W. dadurch dass man die sog. Austauschazidität des Bodens nach verschieden langer Behandlungsdauer bestimmt. Falls die Austauschazidität mit der Zeit zunimmt, beweist dies, dass das Inlösungkommen des Al sekundär und ferner, auch mit messbarer Geschwindigkeit geschieht.

Schon aus HAGERS eigenem Versuch geht hervor, dass die Austauschazidität, nach einstündigem Rühren und 24 Std. Stehenlassen gemessen, deutlich grösser war als die nach nur 20 Sek. langem Rühren gemessene. Dies Ergebnis steht in offenbarem Widerspruch zu der von HAGER aus seinem Versuch gezogenen Schlussfolgerung.

Um diese Frage näher zu untersuchen, stellte ich an einigen Bodenproben — um die Unterschiede deutlicher hervortreten zu lassen, wählte ich stark saure Proben — folgende Versuche an:

Es wurden je 20 g Boden in eine Flasche gefüllt, 50 ccm Wasser hinzugefügt, eine halbe Stunde geschüttelt, 50 ccm 0.2-norm. $CaCl_2$-Lösung hinzugefügt, sodass die Lösung in Bezug auf $CaCl_2$ 0.1-normal wurde, 5 Minuten geschüttelt (Probe A 1444 nur eine Minute), eine Minute abstehen lassen, der grösste Teil abfiltriert und das Filtrat mit KOH (mit Phenolphtalein als Indikator) titriert, sowie der pH der unfiltriert gelassenen Bodensuspension bestimmt. Eine andere gleich grosse Bodenprobe wurde genau so behandelt, ausser dass das

Ausschütteln mit $CaCl_2$-Lösung eine ganze Stunde dauerte und die pH-Bestimmung sowie die Titration erst am folgenden Tage vorgenommen wurden. Die Resultate ersieht man aus unten stehender Tabelle:

Tabelle XXIII.

Probe	Behandlungszeit	pH	ccm 0.1-n. KOH pro 100 ccm
A 735	kurz	3.21	10.5
»	lang	3.22	12.9
A 823	kurz	3.60	4.7
»	lang	3.60	6.4
A 1113	kurz	4.01	2.5
»	lang	4.00	3.2
A 1444	kurz	3.71	1.35
»	lang	3.69	2.4

Wie man sieht, erreicht pH schon in wenigen Minuten den Wert, welchen er noch nach einem Tage besitzt, wohingegen der Säuregehalt (die titrimetrische Azidität) der Lösung und also sehr wahrscheinlich ihr Al-Gehalt mit der Zeit wächst.

Falls der Boden keine solchen Al-Verbindungen enthält, aus welchen $Al^{\cdots}$-Ionen in die Lösung kommen könnten, steht zu erwarten, dass sich auch die titrimetrische Azidität der Bodenaufschlämmung nicht mit der Zeit verändert, sondern ihren Endwert ebenso bald wie der pH erreicht. Dies beleuchtet folgender Versuch:

Zwei 5 g grosse Proben Sphagnumtorf B 457 (Glühverlust = 96.3 %) wurden in der oben geschilderten Weise mit 100 ccm 0.1-norm. $CaCl_2$-Lösung behandelt, die eine zwei Minuten, die andere einen Tag lang. Im ersteren Falle war der pH = 2.76, im letzteren = 2.74; zur Neutralisation des Filtrates wurden in beiden Fällen 2.7 ccm 0.1-norm. KOH verbraucht. Das Resultat entsprach also genau der Erwartung.

Was oben von dem $Al^{\cdots}$-Ion gesagt worden ist, gilt auch vom $Fe^{\cdots}$-Ion, obgleich das letzterwähnte als Kation einer noch schwächeren Base nur in den allersauersten Aufschlämmungen eine erwähnenswerte Konzentration erreichen kann.

Da die $Al^{\cdots}$-Ionen eine so wichtige Rolle bei den Bodenaziditätsphänomenen spielen sollen, dürfte es wohl am Platze sein, einen die Existenzmöglichkeit dieser Ionen betreffenden Umstand zu erwähnen, der, sonderbarerweise, im allgemeinen bei Behandlung dieser Frage gänzlich übergangen worden ist.

Wenn $Al(OH)_3$ nach Art der mehrbasischen Säuren als Base stufenweise dissoziiert wird, so muss auch die Hydrolyse der Al-Salze stufenweise erfolgen,

sodass die wässrige Lösung eines Al-Salzes ausser $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen und $Al(OH)_3$-Molekülen auch $AlOH^{\cdot\cdot}$- und $Al(OH)_2^{\cdot}$- ($=AlO^{\cdot}$-) Ionen enthält. Nach WERNERS (1923) Theorie erfolgt die Hydrolyse der Al-Salze, welche, wie die Salze überhaupt, nach seiner Ansicht Aquoverbindungen sind, auf folgende Weise: $Al(H_2O)_6^{\cdot\cdot\cdot} = H^{\cdot} + Al(H_2O)_5(OH)^{\cdot\cdot}$; $Al(H_2O)_5(OH)^{\cdot\cdot} = H^{\cdot} + Al(H_2O)_4(OH)_2^{\cdot}$; $Al(H_2O)_4(OH)_2^{\cdot} = H^{\cdot} + Al(H_2O)_3(OH)_3$. Die relative Konzentration dieser verschiedenen Ionen hängt von der $[H^{\cdot}]$ der Lösung ab. Um berechnen zu können, wieviel Prozent von dem Gesamtaluminiumgehalt der Lösung in jeder dieser Formen vorhanden ist, muss man ausser dem pH der Lösung auch die Dissoziationskonstanten von $Al(OH)_3$ (oder $Al(H_2O)_6$) kennen. In der Literatur

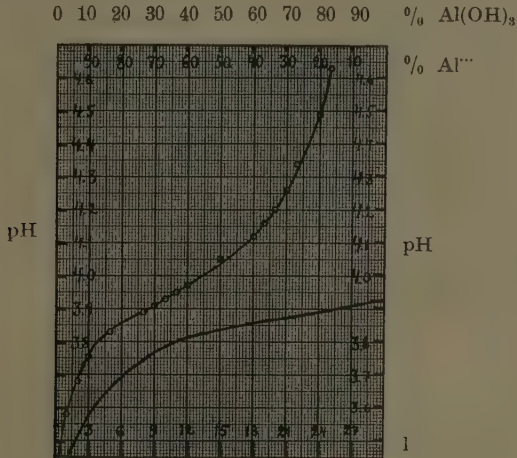


Abb 13. *Obere Kurve* = die Titrationskurve des $AlCl_3$. Sie gibt gleichzeitig an, wieviel % des Gesamt-Al-Gehaltes der Lösung bei jedem pH in Form von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und wieviel % in Form von $Al(OH)_3$ höchstens vorhanden sein können. Die *untere Kurve* gibt an, wieviel % des Al-Gehalts der Lösung bei jedem pH in Form von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen wenigstens vorhanden sein müssen.

habe ich hierüber keine sicheren Angaben gefunden; aber eine gewisse Vorstellung davon erhält man, wenn man die Resultate betrachtet, welche sich aus der elektrometrischen Titration einer Al-Salzlösung ergeben.

Eine derartige Titration habe ich in folgender Art ausgeführt: In einen Messkolben von 50 ccm wurden 10.0 ccm 0.5-mol. $AlCl_3$-Lösung getan, verschieden grosse Mengen NaOH (resp. HCl) zugesetzt, mit Wasser bis zur Marke gefüllt, umgeschüttelt und am nächsten Tage der pH gemessen. Die Resultate sind graphisch auf Abb. 13 dargestellt [1]) (obere Kurve). Schon aus der Form

[1]) In der Abbildung ist nur der mittlere Teil der Titrationskurve dargestellt.

der Titrationskurve kann man schliessen, dass die erste Dissoziationskonstante von $Al(OH)_3$ jedenfalls nicht viel grösser ist als die zweite und dritte. Eher scheinen die Resultate noch in der Richtung zu weisen, dass die erste Dissoziationskonstate die kleinste ist und die dritte die grösste.[1]) Wenn es sich so verhält, kann die relative Konzentration der $Al(OH)_2^{\cdot}$- und $AlOH^{\cdot\cdot}$-Ionen bei keinem pH gross sein.

Aus der in Rede stehenden Titrationskurve kann man auch ablesen (s. die am obern Rande der Abbildung befindlichen Zahlen), wieviel Prozent des Gesamt-Al-Gehaltes der Lösung bei jedem pH in Form von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und wieviel Prozent in Form von $Al(OH)_3$ höchstens vorhanden sein können, d. h. in dem Falle, dass sich $Al(OH)_3$ direkt, ohne Zwischenstufen in $Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3\ OH'$ dissoziiert. Ein wie grosser Teil des Gesamt-Al-Gehaltes der Lösung bei jedem pH in Form von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen wenigstens vorhanden sein muss, erfährt man, indem man berechnet, wie gross die $[Al^{\cdot\cdot\cdot}]$ wird, wenn beim Zusatz von OH'-Ionen zu der Lösung überhaupt kein $Al(OH)_3$ und kein $Al(OH)_2^{\cdot}$ entsteht, solange in der Lösung noch $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen übrig sind. Dies zeigt die untere Kurve in Abb. 13. Wir können also sagen, dass nach den in Rede stehenden Bestimmungen von dem Gesamt-Al-Gehalt der Lösung in Form von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen bei pH 3.6 wenigstens 88 und höchstens 96 % vorhanden ist, bei pH 3.7 wenigstens 78 und höchstens 93 %, bei pH 3.8 wenigstens 60 und höchstens 87 %, sowie bei pH 3.9 wenigstens 15 und höchstens 71 %. Oberhalb pH 4.0 machen die $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen sicher schon weniger als 50 % des Gesamt-Al-Gehaltes aus; aber da dann $Al(OH)_3$ schon auszufallen beginnt, hat man von dem Al-Gehalt der Lösung keine genaue Kenntnis.

Wenn auch der oben (S. 105) beschriebene Versuch beweist, dass die KAPPEN'sche Auffassung über die Ursache der Austauschazidität falsch ist, so bedeutet das doch nicht, dass $Al^{\cdot\cdot\cdot}$- (und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-) Ionen nicht auf der Oberfläche der Bodenkolloide adsorbiert werden und an dem Kationenaustausch nicht ebenso gut wie die anderen Kationen teilnehmen könnten. Ganz kürzlich haben PRJANISCHNIKOW (jun.) und LUKOWNIKOW (1928) experimentell nachgewiesen, dass der Sachverhalt auch wirklich so ist. Sie behandelten Lehm, dessen übrige adsorptiv festgehaltene Kationen gegen $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen ausgetauscht waren, mit HCl-, $AlCl_3$- und $FeCl_3$-Lösungen verschiedener Konzentrationen und bestimmten den pH und den Ca-Gehalt der erhaltenen Auszüge. Es erwies sich, dass die durch $AlCl_3$-Lösung gewonnenen Auszüge mehr Kalzium enthielten als die isohydrischen Auszüge mit HCl-Lösung. Das Inlösungkommen der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen war also nicht ausschliesslich den $H^{\cdot}$-Ionen zuzuschreiben, sondern auch die $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen hatten dazu beigetragen, waren also als Ionen adsorbiert. Die Verdrängungswirkung des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions war schwächer

[1]) Die genaue Berechnung dieser Dissoziationskonstanten wird erschwert durch den Umstand, dass das entstehende $Al(OH)_3$ zum grösseren oder kleineren Teil kolloidal gelöst ist, sodass man von seiner Aktivität keine genaue Kenntnis hat.

als die des $Al^{\cdots}$-Ions, was vermutlich darauf beruht, dass wegen der starken hydrolytischen Spaltung von $FeCl_3$ die [$Fe^{\cdots}$] auch in der sauersten Lösung (pH = 2.55) eine sehr niedrige gewesen ist.

Da also $Al^{\cdots}$- (und $Fe^{\cdots}$-) Ionen auf die oben dargestellte Weise vom Boden adsorbiert werden und andere Kationen in die Lösung drängen können, so können sie offenbar auch selbst durch andere Kationen verdrängt werden. Aber mein oben referierter Versuch beweist, dass der Hauptgrund für das Inlösunggehen von $Al^{\cdots}$-Ionen die Vergrösserung der [$H^{\cdot}$] der Lösung ist. Diejenige [$H^{\cdot}$], welche eine Neutralsalzlösung erhält, wenn man einen sauern Boden damit behandelt, hängt nicht davon ab, wie gross die [$Al^{\cdots}$] der Lösung geworden ist, sondern im Gegenteil bestimmt die schliessliche [$H^{\cdot}$] der Lösung, wie hoch die [$Al^{\cdots}$] höchstens steigen kann, mögen diese $Al^{\cdots}$-Ionen denn auch auf beliebige Weise in die Lösung gekommen sein. In dem Falle, dass die [$Al^{\cdots}$] der Lösung zu diesem Maximalbetrag angewachsen ist, wie es in humusarmen Mineralböden häufig der Fall ist, wenn man eine Neutralsalzlösung genügend lange auf einen solchen einwirken lässt, so kann man aus der zur Neutralisation der Lösung erforderlichen Laugemenge einigermassen genau ihren pH und Al-Gehalt berechnen, wie mehrere Forscher (z. B. Hager 1925 b, Niklas und Hock 1925) bewiesen haben.

Dagegen ist die [$H^{\cdot}$] der Aufschlämmungen von Moorböden in Neutralsalzlösung im allg. grösser als diejenige einer Al-Salzlösung, zu deren Neutralisation ebenso viel Lauge verbraucht wird. Ein gutes Beispiel dafür bietet der oben erwähnte Versuch mit der Sphagnumtorfprobe C 457.

Noch auf einem anderen Wege können wir zu dem Ergebnis gelangen, dass das Inlösungkommen der $Al^{\cdots}$-Ionen nicht die Ursache zum Anwachsen der [$H^{\cdot}$] einer Bodenaufschlämmung sondern im Gegenteil die Folge davon ist. Falls die Neutralsalze in der von Kappen angenommenen Weise auf den Boden einwirkten, also so, dass sie primär $Al^{\cdots}$-Ionen in die Lösung drängten, deren Verbindung mit OH'-Ionen sekundär die [$H^{\cdot}$] der Lösung vergrösserte, so wäre dieser Vorgang als eine Umtauschreaktion zwischen Neutralsalzkation und $Al^{\cdots}$-Ion aufzufassen, in welcher das Gleichgewicht erst dann erreicht wird, wenn die [$Al^{\cdots}$] der Lösung ihren in dem betreffenden Falle maximalen Wert erreicht hat. Falls zwischen der [$H^{\cdot}$] in der Lösung und in der Oberfläche der Bodenteilchen Gleichgewicht herrschte vor dem Eintritt von $Al^{\cdots}$-Ionen in die Lösung, so wird dasselbe danach nicht mehr vorhanden sein, da die [$H^{\cdot}$] infolge der Verbindung zwischen $Al^{\cdots}$-Ionen und OH'-Ionen vergrössert wird. Aus diesem Grunde müsste ein grösserer oder

kleinerer Teil der $H^{\cdot}$-Ionen aus der Lösung entfernt werden. Wenn dann die $[OH']$ der Lösung wüchse, so würden sich neue $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen mit den OH'-Ionen verbinden, und an Stelle der so entfernten $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen müssten wieder neue in Lösung gehen. Die Lösung würde also mehr Al-Hydroxyd (d. h. $AlOH^{\cdot\cdot}$, $Al(OH)_2^{\cdot}$ und $Al(OH)_3$) enthalten als durch die blosse Hydrolyse in einer Al-Salzlösung entsteht, und überdies verschiedene Mengen in verschiedenen Fällen. Unter diesen Umständen würde man aus der zur Neutralisation des Bodenauszuges erforderlichen Laugemenge ebenso wenig den pH wie den Al-Gehalt berechnen können; denn nur in reinen Al-Salzlösungen entspricht einer bestimmten titrimetrischen Azidität eine bestimmte $[H^{\cdot}]$, eine bestimmte $[Al^{\cdot\cdot\cdot}]$ und ein bestimmter Al-Gehalt. Falls man zu einer Al-Salzlösung Lauge zusetzt, steigt ihr pH viel mehr, als wenn daraus eine mit dieser Laugemenge äquivalente Al-Salzmenge entfernt worden wäre[1]). Aus diesem Grunde sollte die Neutralisation eines Bodenauszuges in Neutralsalzlösung mehr Lauge verbrauchen als die Neutralisation einer isohydrischen reinen Al-Salzlösung. Wenn dagegen das Erscheinen von Al in der Lösung eine Folge vom Anwachsen der $[H^{\cdot}]$ derselben ist, so muss zur Neutralisation der Lösung weniger oder höchstens ebenso viel Lauge verbraucht werden wie zur Neutralisation einer isohydrischen reinen Al-Salzlösung.

In diesem Zusammenhange können wir die Zahlen betrachten, welche sich beim Titrieren der in den sog. vorbereitenden Neutralsalzversuchen (s. S. 22—27) bereiteten Bodenauszügen mit Lauge ergaben und in Tab. XXV dargestellt sind. Darin sind die Bodenproben nach dem Glühverlust (Kol. 2) angeordnet, damit leichter zu erkennen wäre, wie der Gehalt des Bodens an organischen Substanzen das Verhältnis zwischen der aktuellen und der titrimetrischen Azidität des Bodenauszuges beeinflusst. Die Zahlen in Kol. 6 geben an, wieviel ccm 0.1-norm. KOH verbraucht werden würden zur Neutralisierung (mit Phenolphtalein als Indikator) von 100 ccm einer mit der betreffenden Bodenaufschlämmung isohydrischen $AlCl_3$-Lösung, welche zugleich in Bezug auf $CaCl_2$ (resp. KCl oder NaCl) die Konzentration dieser Bodenaufschlämmung besitzt. In Kol.

[1]) Falls z. B. der dritte Teil der titrimetrischen Azidität einer 0.3-norm. $AlCl_3$-Lösung mit NaOH neutralisiert wird, erhält man eine Lösung, deren titrimetrische Azidität die gleiche ist wie diejenige einer 0.2-norm. $AlCl_3$-Lösung; aber die pH-Werte dieser beiden Lösungen betragen nach meinen Messungen 3.93 und 3.38. Falls die Hälfte der in Rede stehenden Lösung neutralisiert wird, ist ihr pH = 4.05; aber der pH einer reinen 0.15-norm. $AlCl_3$-Lösung beträgt nur 3.45. Falls die Lösung zu zwei Dritteln neutralisiert wird, ist ihr pH = 4.20, während dagegen der pH einer reinen 0.1-norm. $AlCl_3$-Lösung = 3.55 ist.

7 befindet sich der pH einer $AlCl_3$-Lösung, deren Neutralisation ebenso viel Lauge verbraucht wie der betreffende Bodenauszug (Kol. 5). Die Zahlen in Kol. 8 geben an, um wieviel grösser der pH einer solchen $AlCl_3$-Lösung ist als der pH der Bodenaufschlämmung selbst (Kol. 4).

Da die in der Literatur vorkommenden Nachrichten über die $[H^{\cdot}]$ verschieden konzentrierter $AlCl_3$-Lösungen (KAPPEN 1917, KÖNIG und HASENBÄUMER 1921, NIKLAS und HOCK 1925, KAPPEN und BELING 1926) meines Erachtens nicht genügend übereinstimmend sind, habe ich eine Anzahl diesbezüglicher Bestimmungen ausgeführt. Ausser reinen wässrigen $AlCl_3$-Lösungen benutzte ich auch solche, die in Bezug auf KCl (bezw. NaCl) 1.0-normal, sowie auch solche, die in Bezug auf $CaCl_2$ 0.1-(bezw. 0.01-)normal waren. Die Resultate sind in der unten stehenden Tab. XXIV dargestellt.

Tabelle XXIV.

$[^1/_3\ AlCl_3]$ norm.	pH (bei 18.5° C) wenn das Lösungsmittel ist:				
	H_2O	0.1-n. $CaCl_2$	1.0-n. KCl	1.0-n. Na Cl I	1.0-n. Na Cl II
0.00025	—	4.98	—	—	4.67
0.0005	4.53	4.89	5.65	—	4.56
0.001	4.40	4.74	5.09	4.95	4.41
0.002	4.26	4.57	4.83	4.70	4.29
0.004	4.12	4.34	4.60	4.49	4.17
0.008	3.96	4.17	4.42	4.31	4.01
0.016	3.85	4.01	4.26	4.15	—
0.032	3.74	3.87	4.08	3.98	—
0.064	3.64	3.71	3.84	—	—
0.128	3.49	3.52	3.65	—	—
0.300	3.26	—	3.39	—	—

Wenn die Lösung $CaCl_2$ gegenüber 0.01-normal war, so war der pH nur etwa 0.02—0.03 grösser als der pH einer reinen wässrigen Lösung; aus diesem Grunde sind jene Werte nicht in die Tabelle aufgenommen.

Beim Durchsehen dieser Tabelle ist besonders auffällig, dass der Neutralsalzzusatz den pH der $AlCl_3$-Lösungen, zumal der verdünnteren, beträchtlich gesteigert hat. Dies kann entweder von dem Neutralsalz selbst herrühren — die wachsende $[Cl']$ vermindert natürlich die Aktivität der $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen und auf diesem Wege auch diejenige der $H^{\cdot}$-Ionen — oder von darin möglicherweise als Verunreinigung vorkommenden basischen Substanzen. Die benutzten Neutralsalzlösungen waren zwar nahezu neutral (pH = 6.5—6.8), abgesehen von der NaCl-Lösung II, deren pH 5.2 betrug; aber sie haben doch z. B. Bikarbonat enthalten können. Die reinen verdünnten $AlCl_3$-

Tabelle XXV. Die »Austauschazidität« der bei den vorbereitenden Neutralsalzversuchen benutzten Böden.

1	2	3	4	5	6	7	8
Probe	Glühverlust %	Aufschlämmungsflüssigkeit	pH	»Austauschazidität« 0.1-n. KOH ccm/100ccm gefunden	berechnet	Aus der Titration berechneter pH	Differenz zwischen berechnetem und gefundenem pH
A 613	1.28	1.0-n. KCl	4.58	0.8	4.2	5.20	0.62
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	4.65	0.38	1.5	4.93	0.28
A 611	1.52	1.0-n. KCl	4.50	0.9	5.5	5.15	0.65
A 984	5.6	1.0-n. KCl	4.99	0.8	1.3	5.25	0.26
A 859	8.0	0.1-n. $CaCl_2$	4.41	1.0	3.5	4.74	0.33
A 658	9.1	1.0-n. KCl	4.58	0.9	4.2	5.15	0.57
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	4.68	0.5	1.3	4.89	0.21
A 810	9.8	1.0-n. KCl	4.46	1.8	6.5	4.87	0.41
»	»	0.1- n. $CaCl_2$	4.64	0.75	1.5	4.80	0.16
A 979	10.1	1.0-n. KCl	4.76	1.0	2.5	5.09	0.33
»	»	1.0-n. NaCl	4.82	0.6	1.4		
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	4.75	0.9	0.9	4.76	0.01
A 660	10.5	0.1-n. $CaCl_2$	4.96	0.25	0.3	4.98	0.02
A 976	11.4	1.0-n. KCl	4.30	2.4	13.5	4.77	0.47
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	4.56	1.5	2.0	4.64	0.08
A 974	11.4	1.0-n. KCl	4.30	3.0	13.5	4.69	0.39
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	4.47	0.9	2.9	4.76	0.29
A 864	12.2	1.0-n. NaCl	4.66	0.8	2.3		
A 975	12.8	1.0-n. KCl	4.29	4.7	14.0	4.55	0.26
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	4.48	1.9	2.7	4.58	0.10
A 966	12.9	1.0-n. NaCl	4.05	3.4	25.0	4.54	0.49
A 981	13.9	1.0-n. KCl	4.49	1.2	5.8	5.02	0.53
»	»	1.0-n. NaCl	4.75	0.5			
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	4.75		0.[illegible]		
A 978	14.4	1.0-n. KCl	4.36	1.6	10.5	4.91	0.55
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	4.62	1.4	1.6	4.66	0.04
A 714	15.2	1.0-n. KCl	3.82	6.8	68	4.45	0.63
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	3.80	3.8	43	4.39	0.59
»	»	0.01-n. $CaCl_2$	4.05	1.1	5.5	4.37	0.32
A 982	15.6	0.1-n. $CaCl_2$	4.33	1.5	4.5	4.64	0.31
A 862	15.7	1.0-n. NaCl	4.20	2.7	13.0		
A 969	17.3	1.0-n. NaCl	4.18	2.2	14.0	4.67	0.49
A 972	18.2	1.0-n. NaCl	4.56	0.8	3.0	5.05	0.49
A 965	19.8	1.0-n. NaCl	4.32	1.6	7.3	4.77	0.45
A 711	20.7	1.0-n. KCl	4.02	3.4	39	4.65	0.63
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	4.15	1.25	8.5	4.69	0.54
A 983	20.9	0.1-n. $CaCl_2$	3.80	4.5	43	4.33	0.53
A 961	21.8	1.0-n. NaCl	4.32	1.4	7.3	4.82	0.50
A 860	24.6	1.0-n. NaCl	3.78	3.5	58	4.51	0.73
A 968	26.2	1.0-n. NaCl	4.27	2.3	9.5	4.65	0.38
A 855	26.6	1.0-n. NaCl	4.20	3.5	13.0	4.51	0.31
A 973	27.6	1.0-n. KCl	4.30	2.5	13.5	4.76	0.46
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	4.51	1.5	2.4	4.64	0.13
A 863	35.2	1.0-n. NaCl	4.17	1.6	15	4.77	0.60
A 970	36.0	1.0-n. NaCl	4.33	1.6	7.0	4.77	0.44
A 971	44.8	1.0-n. NaCl	4.27	2.3	9.3	4.65	0.38
A 854	53.7	1.0-n. NaCl	3.42	4.2	210	4.45	1.03
»	»	1.0-n. KCl	3.45	4.5	260	4.56	1.11
A 967	77.2	1.0-n. KCl	4.45	2.4	7.0	4.77	0.32
»	»	0.1-n. $CaCl_2$	4.37	2.5	4.0	4.50	0.13
A 618	93.1	1.0-n. KCl	2.76	4.0	∞	4.60	1.84

Lösungen sind besonders schwach gepuffert gegen Zusätze von sowohl Säure wie Lauge, sodass es keineswegs ausgeschlossen ist, dass der Einfluss der in Frage stehenden Neutralsalzzusätze auf die pH-Werte der $AlCl_3$-Lösungen wenigstens z. T. von Verunreinigungen herrührt[1]).

Da die in Kol. 6—8 der Tab. XXV dargestellten Zahlen — in Ermanglung von etwas besserem — nur nach den auf Grund der Resultate der Tabelle XXIV gezeichneten Kurven berechnet sind, so muss man bei ihrer Beurteilung daran denken, dass sie aus den oben erwähnten Gründen etwas fehlerhaft, genauer gesagt, zu gross sein können. Jedenfalls geht daraus die schon im voraus zu erwartende Tatsache hervor, dass die Differenzen zwischen den sich aus den Messungen ergebenden und den aus den Titrationskurven berechneten pH-Werten (Kol. 8) in grossen Zügen betrachtet bei humusreichen Böden etwas grösser als in humusarmen sind und am allergrössten bei den Sphagnumtorfen A 618 und A 854 hervortreten. Dass auch bei Mineralböden die Differenzen zwischen dem berechneten und gemessenen pH in manchen Fällen mehrere Zehntel betragen, kann z. T. von dem oben erwähnten Fehler in den pH-Bestimmungen der neutralsalzhaltigen $AlCl_3$-Lösungen herrühren und z. T. aus demselben Grunde wie bei humusreichen Böden, nämlich daher, dass aus dem Boden nicht soviel Al in Lösung gegangen ist, wie die $[H^{\cdot}]$ der Lösung gestattet hätte.

Ferner muss man noch die bekannte Tatsache berücksichtigen, dass man, wenn bei der pH-Bestimmung ein klarer Auszug benutzt wird, oft Werte erhält, welche (bei sauern Böden) sogar um mehrere Zehntel höher sind als die bei Benutzung einer trüben Suspension, einer Bodenaufschlämmung, ermittelten Werte.

Da bei den in Frage stehenden pH-Bestimmungen Aufschlämmungen benutzt wurden, ist es wohl möglich, dass die gefundenen Werte beträchtlich niedriger sind als die pH-Werte eines klaren Auszuges, welche dann wahrscheinlich besser mit den aus den Titrationsergebnissen berechneten übereinstimmen würden.

Da einerseits nachgewiesen worden ist (NIKLAS und HOCK), dass man bei Mineralböden den pH eines klaren Auszuges mit KCl-Lösung aus der zu ihrer Neutralisation erforderlichen Laugemenge annähernd berechnen kann, und da anderseits bekannt ist, dass die pH-Werte klarer und trüber Bodenauszüge in der oben beschriebenen

[1]) Bei der Verwendung von zwei verschiedenen NaCl-Präparaten wichen die pH-Werte, wie man aus Tab. XXIV ersieht, um mehrere Zehntel von einander ab. Das deutet darauf hin, dass entweder die eine NaCl-Lösung freie Säure oder die andere irgendeine basische Substanz enthalten hat.

Art von einander abweichen können, war es nicht der Mühe wert, meine Versuche zu wiederholen, nur um festzustellen, wie genau die aus Titrationszahlen berechneten pH-Werte mit den gemessenen pH-Werten übereingestimmt haben würden, falls bei der Messung klare Auszüge benutzt worden wären.

2. „Die Adsorptionstheorie".

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, unterscheiden sich die Theorien, welche die Azidität des Bodens aus dem Vorkommen von an der Oberfläche der Bodenteilchen gebundenen austauschfähigen $H^{\cdot}$-Ionen erklären wollen, in der Hauptsache darin, wie man sich die Kraft denkt, unter deren Einwirkung die $H^{\cdot}$-Ionen an der Oberfläche dieser Teilchen festgehalten werden.

Nach der einen Theorie, die wir als »Adsorptionstheorie» bezeichneten, stammen diese $H^{\cdot}$-Ionen aus der Lösung her. Gegenwärtig nimmt man an, dass eine derartige Anhäufung, wenigstens was die Ionenadsorption anbetrifft, auf chemischen Kräften beruht, genauer gesagt, auf der Restaffinität der Atome der adsorbierenden Oberfläche. Je nach der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche zieht dieselbe entweder Kationen zu sich heran und bekommt dabei positive Ladung, oder Anionen, wodurch sie im Gegenteil negativ wird. Die so adsorbierten Ionen reissen äquivalente Mengen von entgegengesetzt geladenen Ionen mit sich, die sich in einer Schicht um die ersteren anhäufen. Dadurch entsteht auf der adsorbierenden Fläche die sog. elektrische Doppelschicht. Der Umstand, dass die Bodenkolloide überwiegend negativ elektrisch sind, beruht nach dieser Theorie also darauf, dass die innere Lage der Doppelschicht von Anionen gebildet wird. Diese Anionen, über deren Beschaffenheit die Anhänger der Adsorptionstheorie auch selbst noch nicht einig sind — manche Forscher nehmen an, dass die OH'-Ionen eine bedeutende Rolle dabei spielen—, sind im allgemeinen besonders fest an die adsorbierende Oberfläche gebunden, die Kationen der äusseren Schicht dagegen werden sehr leicht und rasch gegen andere Kationen ausgetauscht. Wie oben erwähnt, denkt man sich, dass unter diesen Kationen auch $H^{\cdot}$-Ionen vorkommen.

Wie bekannt, wird keine Substanz jemals vollständig adsorbiert, sondern immer bleibt in der Lösung mehr oder weniger davon zurück. Je grösser die Endkonzentration der Substanz in der Lösung ist, umso mehr davon ist auch auf einer bestimmten Adsorbensmenge adsorbiert, und umgekehrt: je mehr von irgendeiner Substanz eine

bestimmte Adsorbensmenge auf ihrer Oberfläche adsorbiert hat, oder je grösser die »Konzentration» dieser Substanz auf der adsorbierenden Oberfläche ist, umso grösser ist auch die Konzentration dieser Substanz in der Lösung. Nach der »Adsorptionstheorie» hängt also der »pH des Bodens» davon ab, wie gross die »Konzentration» der H˙-Ionen auf der Oberfläche der Bodenteilchen ist.

Der Einfluss der Neutralsalze auf den »pH des Bodens» beruht nach der »Adsorptionstheorie» darauf, dass die Kationen des Salzes danach streben, auch auf den Oberflächen der Bodenteilchen adsorbiert zu werden, wobei sie H˙-Ionen von dort in die Lösung drängen, umso mehr, je konzentrierter die Salzlösung ist.

3. Die „Azidoidtheorie".

Nach der andern Theorie, die wir »Azidoidtheorie» nannten, stammen die die Bodenteilchen umgebenden H˙-Ionen aus den Bodenteilchen selbst, d. h. sie haben sich aus den darin enthaltenen unlöslichen Säuren, den Azidoiden, dissoziiert. Diese Auffassung scheint bisher noch nicht so viel Anerkennung gefunden zu haben, wie sie m. E. verdient. Unter den Anhängern der »Azidoidtheorie» mögen an erster Stelle HISSINK, GEDROIZ und PAGE genannt werden. Einige andere Forscher geben zwar zu, dass man die Bodenaziditätsphänomene auch gemäss der »Azidoidtheorie» erklären kann, geben aber dieser Erklärungsart nicht den Vorzug gegenüber der »Adsorptionstheorie». Das geht z. B. aus folgendem Zitat hervor (ODÉN 1927, S. 11): »Det är uppenbart av underordnad vikt och måste tydligen leda till samma resultat, om jonsvärmen kring partikeln uppkommit genom *infångande av joner* från dispersionsmedlet eller genom *avdissociation av sådana* från partikelytan».

Im Folgenden versuchen wir den Gedanken weiter zu entwickeln, dass die Bodenaziditätsphänomene von unlöslichen Säuren im Sinne der »Azidoidtheorie» herrühren, und betrachten, wie sich die Ergebnisse der oben mitgeteilten Versuche mittels dieser Theorie erklären lassen.

Zu allererst müssen wir die Begriffe »unlöslich» und »Auflösung» ein wenig näher betrachten.

a. Über das Lösungsphänomen und über die Löslichkeit im allgemeinen.

Die Auflösung einer Substanz in einer Flüssigkeit erinnert in mancher Beziehung an das Verdampfungsphänomen. Ebenso wie beim Verdampfen einer Substanz ihre Moleküle durch eine Expansiv-

kraft, die sog. Dampftension, in einen Raum hineingetrieben werden, in welchem sie unter einen gewissen Druck, nämlich den Druck des bei der betreffenden Temperatur gesättigten Dampfes, gelangen, ebenso werden auch beim Lösen einer Substanz ihre Moleküle (oder Ionen) durch eine gewisse Expansivkraft, die sog. Lösungstension, in einen Raum hineingetrieben, in welchem sie unter einen bestimmten Druck gelangen, nämlich den osmotischen Druck der gesättigten Lösung. (Vergl. NERNST 1926, S. 150).

Das Lösungsphänomen wird jedoch komplizierter als das Verdampfungsphänomen durch den Umstand, dass das Lösungsmittel nicht nur den Raum darstellt, in welchem sich die Moleküle der zu lösenden Substanz ausbreiten können, sondern dass es auch aktiv an der Auflösung der Substanz teilnimmt.

Damit eine Substanz sich überhaupt in irgendeiner Flüssigkeit lösen könne, müssen zwischen den Molekülen derselben und denen der Flüssigkeit Anziehungskräfte bestehen, welche die Solvatation der Substanz zustande bringen. Diese Kräfte werden gegenwärtig als gleichartig mit den Kohäsions- und Adhäsionskräften angesehen, d. h. als herrührend von Nebenvalenzen oder Restaffinitäten der Substanz. Diejenigen Restaffinitäten, welche die Kohäsion eines festen Stoffes bewirken, sättigen einander im Innern des Stoffes ab, aber auf seiner Oberfläche sind diese Affinitäten teilweise frei und können andere Moleküle binden, eine Kraft, die bekanntlich als Adhäsionskraft bezeichnet wird. Wenn eine Substanz, die auf diese Art auf der Oberfläche einer andern »adsorbiert» ist, flüssig ist, so nennt man diese Erscheinung Benetzung oder Solvatation, je nachdem, in wie feiner Verteilung sich der betreffende feste Stoff befindet.

Auf die Oberfläche eines in eine Flüssigkeit getauchten festen Stoffes wirken nun folgende Kräfte ein: die nach innen gerichteten Restaffinitäten streben sie an den Nachbarmolkülen festzuhalten (= Kohäsion), die nach aussen gerichteten Restaffinitäten wiederum ziehen sie nach der Flüssigkeit hin (= Solvatation). Unter dem Einfluss der Bombardierung der Flüssigkeitsmoleküle und der eigenen Wärmebewegung der Oberflächenmoleküle dispergieren sich diese solvatisierten Oberflächenmoleküle. Die Lösungstension und die Löslichkeit der Substanz hängen nun gerade davon ab, wie gross ihre Affinität zu dem in Frage stehenden Lösungsmittel im Vergleich zur Kohäsion ihrer Moleküle unter einander ist.

Die Affinitäten, welche die Kohäsion der Moleküle einer Substanz bewirken, können an einer andern Stelle des Moleküls lokalisiert sein als diejenigen Affinitäten, welche die Vereinigung dieser Moleküle mit den Molekülen irgendeiner Flüssigkeit verursachen und deren Vorhandensein die Voraus-

setzung bildet für die Auflösung der Substanz in der in Frage stehenden Flüssigkeit. So besitzt nach LANGMUIR (1917) z. B. in den Fettsäuremolekülen die COOH-Gruppe eine starke Anziehung zum Wasser; am andern Ende des Moleküls, das aus der blossen Kohlenwasserstoffkette besteht, ist die Anziehung dagegen sehr gering, wenigstens im Vergleich zu der Anziehungskraft, welche die Kohlenwasserstoffeenden auf einander ausüben. Die Folge hiervon ist erstens, dass nur die niedrigsten Fettsäuren, also diejenigen, in denen die Kohlenwasserstoffkette kurz ist, in Wasser leichtlöslich sind, und zweitens, dass die an das Wasser grenzenden Fettsäuremoleküle polarisiert werden, d. h. sich so drehen, dass das Karboxylende auf das Wasser zu gerichtet ist und das andere Ende nach der entgegengesetzten Richtung, weil nur auf diese Weise die COOH-Gruppe sich im Wasser lösen kann, ohne dass die Kohlenwasserstoffketten sich von einander zu trennen brauchen. In solchem Fall kann man also sagen, dass das eine Ende des Moleküls wasserlöslich, das andere unlöslich oder wenigstens schlechter löslich ist.

b. Über die Löslichkeit der Elektrolyte und über die elektrische Doppelschicht.

Besonders interessiert uns in diesem Zusammenhang der Fall, dass die betreffende Substanz ein Elektrolyt und das Lösungsmittel Wasser ist.

Wie bekannt, nimmt man an, dass die starken Elektrolyte, zu welchen die meisten Salze und die eigentlichen Laugen gehören, schon im festen Zustande dissoziiert sind. Man muss annehmen, dass jedes der beiden Ionen eines Elektrolyts seine eigene Lösungstension besitzt; aber aus elektrostatischen Gründen müssen sich äquivalente Mengen von beiden lösen. Nur in nächster Nähe der Oberfläche des Elektrolytteilchens ist in der Lösung die Konzentration der Ionenart mit der grösseren Lösungstension grösser als diejenige der andern, von welcher wiederum die Oberfläche des Bodenteilchens mehr enthält als von der besser löslichen Ionenart. So kann man die an den Oberflächen der im Wasser dispergierten Elektrolytteilchen auftretende elektrische Doppelschicht erklären. Gewöhnlich wird, wie früher erwähnt, das sog. Adsorptionspotential als auf einer ungleichen Adsorption der positiven und negativen Ionen beruhend aufgefasst. Diese Erklärung kann wohl zutreffend sein bei der sog. scheinbaren Adsorption, d. h. in den Fällen, wo das »Adsorbens» elektrochemisch indifferent ist wie z. B. Luftblasen oder Kollodium, und wo die Doppelschicht auf der verschiedenen Oberflächenaktivität der Ionen des in der Lösung befindlichen Elektrolyts beruht. Aber in den Fällen, wo als feste Phase eine Substanz vorliegt, die entweder selbst ein Elektrolyt ist oder irgendein Elektrolyt enthält, ist es natürlicher,

sich die Doppelschicht in der oben geschilderten Art aus der verschiedenen Lösungstension der Ionen dieses Elektrolyts entstanden zu denken.

Wenn einmal in solchen Fällen keine fremden Elektrolyten zur Entstehung der Doppelschicht notwendig sind[1]), sondern die eigenen Ionen der »Adsorbens» dieselbe zustande bringen, ist es unnütz kompliziert, sich den Vorgang des Prozesses so zu denken, dass die Substanz sich zuerst löst, äquivalente Mengen beider Ionen, und dann ein Teil der schon so gelösten Ionen, gleich als ob sie ihren Irrtum bemerkten, zurückkehrt und auf der Oberfläche des Elektrolytteilchens adsorbiert wird. Geradezu unmöglich ist diese Erklärung bei den sog. Azidoiden, Basoiden und Saloiden, d. h. in den Fällen, wo das Elektrolyt absolut unlöslich ist aus dem Grunde, dass eins seiner beiden Ionen unlöslich ist.

Nun muss man aber beachten, dass man auch in den Fällen, wo ein solch unlöslicher Stoff in reinem Wasser suspendiert wird, doch einen Elektrolyten, nämlich das Wasser selbst, in der Lösung hat. Wie früher erwähnt, nehmen mehrere Vertreter der »Adsorptionstheorie» an, dass die innere Schicht der Doppelschicht oft aus OH'-Ionen besteht. Nach Fodor (1925) rührt die Doppelschicht gerade von der verschiedenen Adsorbierbarkeit der beiden Ionen des Wassers her. »Die Massenanziehung ist an der Oberfläche zwischen der Materie des dispersen Stoffes und den Wassermolekülen so beträchtlich, dass es hier zu einer partiellen Spaltung der letzteren kommt, aus der

---

[1]) Es gibt zwar auch solche Elektrolyte, die eine Ausnahme von dieser Regel zu bilden scheinen, da sie stabile Hydrosole nur in Anwesenheit irgendwelcher fremder Ionen bilden; aber auch diese Fälle lassen sich ebenso gut mittels der »Lösungstensionstheorie» wie mittels der »Adsorptionstheorie» erklären. Es ist nämlich klar, dass in dem Falle, wo die beiden Ionen des Elektrolyts einen etwa gleich grossen Lösungsdruck besitzen, auf den Oberflächen der Elektrolytteilchen keine deutliche Doppelschicht entstehen kann, wenn nicht auf die eine oder andere Art dafür gesorgt wird, dass die Konzentrationen dieser Ionen in der Lösung verschieden gross sind. So kann z. B. AgJ in reinem Wasser keine stabilen Sole bilden, weil die Lösungsdrucke der beiden Ionen dieses Salzes nahezu gleich gross sind. Aber wenn die [Ag˙] oder [J'] der Lösung vergrössert wird, geht, wie Lottermoser (1908) nachgewiesen hat, der AgJ-Niederschlag in kolloidale Lösung und werden die AgJ-Teilchen positiv geladen, wenn $[Ag^{\cdot}] > [J']$, aber negativ geladen, wenn umgekehrt $[Ag^{\cdot}] < [J']$. Natürlich hindert nichts daran zu sagen, dass die AgJ-Teilchen auf ihren Oberflächen Ag˙-Ionen adsorbieren, wenn die [Ag˙] der Lösung vergrössert wird, aber ebenso gut kann man dies Verschwinden von Ag˙-Ionen aus der Lösung für ein gewöhnliches Fällungsphänomen halten, das dem Lösungsphänomen entgegengesetzt ist, also von dem Anwachsen des osmotischen Druckes der Ag˙-Ionen hinaus über den Lösungsdruck derselben auf der Oberfläche der AgJ-Teilchen herrührt.

offenbar die Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$ hervorgehen. Es entspricht nun den Beobachtungstatsachen, wenn wir annehmen, dass den $\overset{-}{OH}$-Ionen zur Materie der Oberfläche in ganz allgemeiner Weise eine viel stärkere Affinität zukommt, als den $\overset{+}{H}$-Ionen. Jene beladen die innerste Fläche der Hydratationshaut negativ, indes die $\overset{+}{H}$-Ionen den anderen, peripherischer gelegenen Teil der Doppelschicht bilden. Noch mehr der Peripherie zu sind sodann die noch ungespaltenen Wassermoleküle mit immer stärker abnehmender Adhäsionsfestigkeit geschichtet.» (FODOR, S. 125). Derartige Gebilde nennt FODOR E n h y d r o n e.

Diese Auffassung kommt, während sie gleichzeitig in voller Übereinstimmung mit der »Adsorptionstheorie» steht, auch der in der »Azidoidtheorie» enthaltenen Auffassung ganz nahe. Eine Substanz, die auf die von FODOR beschriebene Weise durch Binden von Wasser eine Verbindung bildet, welche H˙-Ionen abzudissoziieren vermag, kann nämlich als Säureanhydrid angesehen werden und ihre Verbindung mit Wasser als Säure. (Zum Beispiel: $SO_3 + H_2O = H^{\cdot} + HSO_4'$, vergl. MICHAELIS 1922, S. 14 und 229). Nach der »Azidoidtheorie» rührt die negative Ladung der Kolloidteilchen, wie gesagt, von den restlichen Säureanionen her, nach der »Enhydrontheorie» wiederum von den an der Oberfläche der Bodenteilchen »adsorbierten» OH′-Ionen. Aber wenn dies »Adsorbiertwerden» durch chemische Kräfte bewirkt wird, dann ist auch das OH′-Ion kein OH′-Ion mehr, sondern es ist ein Teil des Säureanions geworden.

Unabhängig davon, wie man sich die elektrische Doppelschicht entstanden denkt, wird gegenwärtig allgemein die von GOUY (1910) zuerst vorgebrachte Auffassung anerkannt, dass die äussere Schicht der Doppelschicht nicht nur von einer Ionenschicht gebildet wird, sondern eine Sphäre ist, die, ebenso wie die Atmosphäre um den Erdball, am dichtesten in nächster Nähe der Oberfläche ist, und von dort nach aussen hin dünner wird. Ebenso wie auf die Gasmoleküle der Atmosphäre zwei entgegengesetzte Kräfte einwirken, nämlich einerseits ihr Bestreben, sich im Weltall auszubreiten, und anderseits die Anziehungskraft der Erde, ebenso wirken auch auf die Ionen der Aussensphäre der elektrischen Doppelschicht zwei entgegengesetzte Kräfte, nämlich einerseits der osmotische Druck dieser Ionen, d. h. ihr Bestreben, in die Lösung zu diffundieren, und anderseits die elektrostatische Anziehungskraft der Innensphäre. Die Grösse der Letzterwähnten hängt in der Hauptsache von der Wertigkeit und

dem Hydratationsgrade des betreffenden Ions ab; der Hydratationsgrad wiederum hängt bekanntlich (s. z. B. JENNY (1927) und WIEGNER und JENNY 1927) von der Grösse des Ions ab in der Weise, dass die kleineren Ionen, d. h. die Ionen mit einem kleineren wahren Volumen, bei gleicher Wertigkeit stärker hydratisiert sind als die grösseren Ionen. Je niedriger die Wertigkeit der Ionen der Aussensphäre ist und je stärker dieselben hydratisiert sind, umso geringer ist die darauf wirkende elektrostatische Anziehungskraft und umso weiter von der Oberfläche des Teilchens erstreckt sich die von ihnen gebildete Sphäre. Da das sog. elektrokinetische Potential[1]) der Kolloidteilchen, von welchen die Stabilität der kolloidalen Lösungen, der Sole, in der Hauptsache abhängt, umso grösser ist, je dicker die Ionenhülle um die Teilchen herum ist, so kann man leicht die grosse Stabilität derjenigen Sole verstehen, in welchen die Aussensphäre der elektrischen Doppelschicht von einwertigen und stark hydratisierten Ionen, wie $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$ oder SCN', gebildet ist.

Die Voraussetzung zur Bildung einer mächtigen Doppelschicht ist ausser dem Umstande, dass das eine Ion des betreffenden Elektrolyts eine grosse Lösungstension besitzt, auch der, dass die Lösungstension des andern Ions möglichst klein oder m. a. W. dass der Elektrolyt möglichst schwerlöslich ist. Wenn ein derartiges schwer-

---

[1]) Ein Solteilchen mit seiner Ionenhülle ist, als Ganzes betrachtet, elektrisch neutral. Es enthält ebenso viel positive wie negative Ladungen. Aber wenn diese Ionenhülle so dick ist, dass sie nicht vollständig in der Wasserschicht bleibt, die bei Bewegung des Teilchens mit demselben wandert, dann hat das bewegliche System (d. h. das Teilchen + die daran haftende Wasserschicht) einen Ladungsüberschuss, der ebenso gross ist wie der Überschuss an entgegengesetzt geladenen Ionen ausserhalb dieses beweglichen Systems. Da die Dicke der Wasserschicht, die das Teilchen bei dessen Bewegung begleitet, unter verschiedenen Verhältnissen nicht nennenswert wechselt, hängt also das elektrokinetische Potential des Teilchens davon ab, wie weit sich die Aussensphäre der Doppelschicht von der Oberfläche des Teilchens aus erstreckt, oder, genauer gesagt, wie gross der Ladungsüberschuss ausserhalb der Wasserschicht ist, in welchem sich das Teilchen gegen das Wasser verschiebt. Dies wiederum hängt, wie erwähnt, in der Hauptsache davon ab, wie stark hydratisiert und wievielwertig die Ionen der Aussensphäre sind. Aber ausserdem hängt es auch von der Elektrolytenkonzentration der Lösung ab: wenn diese vergrössert wird, so wird die Ionenhülle um das Teilchen herum zusammengedrückt, was eine Herabsetzung des elektrokinetischen Potentials und, wenn dies Potential bis zu einem bestimmten Wert erniedrigt ist, die Koagulation zur Folge hat. Das thermodynamische Potential des Teilchens wird durch Näherherandrücken der Ionen der Aussensphäre der Doppelschicht an die Oberfläche des Teilchens nicht beeinflusst, wenn nicht gleichzeitig eine Vereinigung der entgegengesetzten Ionen stattfindet. (Vergl. H. HABER 1925 und A. EUCKEN 1928).

lösliches (oder unlösliches) Elektrolytteilchen ein Gemisch aus mehreren Elektrolyten ist, so enthält auch der dasselbe am nächsten umgebende Teil der Lösung mehrere aus dem Teilchen dissoziierte Ionenarten. Die Konzentration einer jeden dieser Ionenarten ist am grössten in nächster Nähe der Teilchenoberfläche und nimmt nach aussenhin ab. Diejenigen Ionen, welche die grösste Lösungstension besitzen, breiten sich am weitesten von der Oberfläche des Teilchens entfernt aus, ebenso wie in der Erdatmosphäre die leichtesten Gase, Wasserstoff und Helium, höher steigen als die andern Gase.

Wenn die Ionenhülle um das Elektrolytteilchen so beschaffen ist, wie oben beschrieben wurde, so kann nicht von der Konzentration der einzelnen Ionen darin gesprochen werden, ohne näher zu definieren, was in einem solchen Falle mit Konzentration gemeint ist. Dagegen lassen sich wohl die Konzentrationen der einzelnen Ionen in einer solchen »Ionenatmosphäre» u n t e r e i n a n d e r oder die Konzentration eines und desselben Ions in verschiedenen Fällen auch ohne eine derartige Definition v e r g l e i c h e n. Mann kann z. B. sagen, dass im Falle A in der nächsten Umgebung des Elektrolytteilchens — oder in der »A d s o r p t i o n s s p h ä r e», wie wir im Folgenden den in Frage stehenden Teil der Lösung bezeichnen wollen — $[Na^{\cdot}] > [H^{\cdot}]$ ist, oder dass $[H^{\cdot}]$ darin grösser ist als im Falle B.

Wichtiger als die K o n z e n t r a t i o n der verschiedenen Ionen in der »Adsorptionssphäre» ist vom Standpunkte der zwischen den in dieser Schicht und in der Aussenlösung vorhandenen Ionen stattfindenden Umtauschreaktionen aus die A k t i v i t ä t der Ionen in der Adsorptionssphäre. Unter dieser Grösse ist m. E. eine Grösse zu verstehen, die angibt, mit einer wie grossen Kraft die betreffende Ionenart bestrebt ist von der Oberfläche des Teilchens in die Lösung überzugehen. Diese Kraft ist umso grösser, je reichlichere Mengen des betreffenden Ions die Teilchenoberfläche enthält und eine je grössere Lösungstension dasselbe besitzt.

Im Folgenden beschränken wir uns darauf, nur solche Fälle zu behandeln, wo der in Frage stehende Elektrolyt unlöslich ist oder wenigstens so schwerlöslich, dass man seine Löslichkeit unberücksichtigt lassen kann. Und auch unter diesen behandeln wir nur solche, deren Unlöslichkeit (oder Schwerlöslichkeit) von der Unlöslichkeit (oder Schwerlöslichkeit) ihrer Anionen herrührt, d. h. die sog. A z i d o i d e und ihre Salze, die S a l o i d e.

c. Über die Azidität der Azidoidteilchen und über die Stärke der Azidoide.

Unter der Azidität eines Azidoidteilchens verstehen wir im Folgenden die Aktivität der $H^{\cdot}$-Ionen in der Adsorptionssphäre dieses Teilchens. Wovon hängt diese $[H^{\cdot}]$ ab? Um eine Antwort auf diese Frage zu erhalten, betrachten wir entsprechende Verhältnisse in Säurelösungen.

Die Azidität einer Säurelösung oder ihre $[H^{\cdot}]$ hängt, wie bekannt, von der Stärke und der Konzentration der darin befindlichen Säure ab. Wenn eine Lösung mehrere Säuren enthält, so hängt ihre Azidität in erster Linie von der Stärke und Konzentration der stärksten unter ihnen ab. Die schwächeren Säuren können die Azidität der Lösung beträchtlicher nur in dem Falle beeinflussen, dass ihre Konzentration gross ist, oder dass sie an Stärke nicht viel hinter der stärksten in der Lösung befindlichen Säure zurückbleiben. Wenn einer mehrere Säuren enthaltenden Lösung Base zugesetzt wird, so werden zuerst die stärksten Säuren neutralisiert, d. h. eine gewisse Basemenge vermindert die $[H^{\cdot}]$ der Lösung am meisten im Anfang und bei fortgesetzter Neutralisierung immer weniger. Wenn einem Säuregemisch soviel Base zugesetzt worden ist, dass auch irgendeine schwache Säure teilweise neutralisiert ist, so hängt die $[H^{\cdot}]$ der Lösung von dem Verhältnis der Konzentrationen (oder richtiger Aktivitäten) der Moleküle und Anionen dieser Säure und von der Stärke derselben ab in der durch folgende Gleichung angegebenen Weise:

$$[H^{\cdot}] = \frac{k \cdot [HAn]}{[An']},$$

worin $[HAn]$ und $[An']$ die Aktivität der Moleküle resp. Anionen der in Frage stehenden Säure und k die Dissoziationskonstante der Säure bedeuten.

Wenn wir diese Grundsätze auf die Azidoide in Anwendung bringen, können wir zwischen ihnen und den Säurelösungen folgende Analogien feststellen: Der Azidität oder $[H^{\cdot}]$ der Lösung entspricht die Azidität der Azidoidteilchen oder die $[H^{\cdot}]$ in ihren Adsorptionssphären. Der Konzentration der Säuremoleküle und -anionen in der Lösung entspricht die »Konzentration» der Säuremoleküle und -anionen in der Oberfläche der Azidoidteilchen, d. h. ihre Anzahl pro Oberflächeneinheit, und der Aktivität jener Stoffe in der Lösung entspricht ihre Aktivität in der Oberfläche des Teilchens. Wie diese letztere zu definieren wäre, die Frage müssen wir hier offen lassen, aber vermutlich steht diese Aktivität in einem ähnlichen Verhältnis zu der Dichte der betreffenden Stoffe in den Oberflächen der Azidoidteilchen

wie die Aktivität der in der Lösung befindlichen Stoffe zu ihrer Konzentration.

Ebenso wie man von der Stärke einer Säure spricht, muss man auch von der Stärke eines Azidoids sprechen können. Die Stärke einer Säure wird angegeben durch ihre Dissoziationskonstante, die gleich dem Verhältnis des Produktes aus den Aktivitäten der H˙-Ionen und Säureanionen zu der Aktivität der Säuremoleküle ist. Wenn man das Massenwirkungsgesetz auch auf das Dissoziationsphänomen der Azidoide anwenden kann, so ist die Aktivität der H˙-Ionen in der Adsorptionssphäre der Azidoidteilchen direkt proportional dem Verhältnis der Aktivitäten der Säuremoleküle und -anionen in der Oberfläche der Teilchen, und dieser Proportionalitätskoeffizient ist die Dissoziationskonstante des Azidoids. Wie dem auch sei, für sicher halten kann man wohl erstens, dass es verschieden starke Azidoide gibt, und zweitens, dass die Azidität des Teilchens grösser wird, wenn das Verhältnis zwischen den Aktivitäten der Moleküle und Anionen der darin befindlichen Säure wächst, und umgekehrt.

Wenn ein grösserer oder kleinerer Teil der H˙-Ionen eines Azidoidteilchens durch irgendein anderes Kation ersetzt wird, so wird die Azidität des Teilchens kleiner. Zwar treten an Stelle der entfernten H˙-Ionen neue infolge von Dissoziation der in der Oberfläche des Teilchens befindlichen Säuremoleküle; aber da hierbei die Aktivität dieser Säuremoleküle abnimmt und die Aktivität der entsprechenden Anionen wächst, so kann die [H˙] in der Adsorptionssphäre ihre frühere Höhe nicht mehr erreichen. Ferner können wir annehmen, dass es für die Azidität des Azidoids nicht gleichgültig ist, durch welches Kation H˙-Ionen desselben ersetzt werden. Wenn in zwei identischen Azidoidportionen die gleiche Menge H˙-Ionen ersetzt worden ist in dem einen Falle durch Ca˙˙-Ionen, in dem andern durch Na˙-Ionen, so nimmt die Azidität des Azidoids im ersteren Falle wahrscheinlich weniger ab als im letzteren; denn die 2-wertigen und im Vergleich zu den Na˙-Ionen weniger hydratisierten Ca˙˙-Ionen bilden wahrscheinlich mit den Azidoidanionen ein schwächer dissoziierbares Salz als die Na˙-Ionen, sodass die Aktivität der erwähnten Anionen in den Oberflächen der Teilchen im ersteren Falle kleiner werden wird als im letzteren.

d. Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen der Lösung und den „Adsorptionssphären" der Azidoidteilchen.

Hiernach gehen wir über zur Betrachtung der Gleichgewichtsverhältnisse, die zwischen den Ionenkonzentrationen in der Adsorptionssphäre der Azidoidteilchen und in der übrigen Lösung herrschen.

Wenn ein Azidoid absolut unlöslich ist, so vergrössert es, in reinem Wasser dispergiert, dessen $[H^{\cdot}]$ nur in der nächsten Umgebung der Teilchen, in den Adsorptionssphären. Aber wenn der Aufschlämmung irgendein Salz oder eine Base zugesetzt wird, dann findet zwischen den Kationen der Lösung und denen der Adsorptionssphären ein Umtausch statt: ein Teil der in der Lösung befindlichen (Salz- oder Base-) Kationen tauscht seinen Platz mit den aus den Azidoidteilchen dissoziierten oder dissoziierbaren $H^{\cdot}$-Ionen. Die Ursache hierfür ist leicht einzusehen. Die gleichmässige Ausbreitung der aus den Azidoidteilchen dissoziierten $H^{\cdot}$-Ionen über die ganze Wassermenge wird nur durch die elektrostatische Anziehungskraft der in der Oberfläche des Teilchens verbliebenen Anionen verhindert. Wenn der Lösung irgendein Salz oder eine Base zugesetzt wird, so befreien die Kationen dieses zugesetzten Elektrolyten einen Teil der $H^{\cdot}$-Ionen der Adsorptionssphäre von der Aufgabe, die in der Oberfläche des Teilchens befindlichen negativen Ladungen zu kompensieren, sodass sich die $H^{\cdot}$-Ionen in der Lösung ausbreiten können. Dies ist die qualitative Seite der Sache. Was ihre quantitative Seite anbelangt, so ist es offenbar, dass der Umtausch zwischen dem zugesetzten Kation und den $H^{\cdot}$-Ionen des Azidoids so lange fortgesetzt wird, bis das Gleichgewicht zwischen den Aktivitäten dieser Ionen einerseits in den Adsorptionssphären und anderseits in der übrigen Lösung erreicht worden ist.

Im kinetischen Sinne bedeutet ein solches Gleichgewicht, dass in der Zeiteinheit ebenso viel von irgendeinem Ion aus der Lösung in die Adsorptionssphäre wandert wie in der umgekehrten Richtung. Die Geschwindigkeit, mit der irgendeine Umtauschreaktion vor sich geht, ist direkt proportional dem Produkt aus den Aktivitäten der betreffenden Ionen. So ist z. B. die Geschwindigkeit, mit welcher die $Na^{\cdot}$-Ionen der Lösung und die $H^{\cdot}$-Ionen der Adsorptionssphäre ihre Plätze tauschen, $= k \times [Na^{\cdot}]_2 \times [H^{\cdot}]_1$[1]. Die Geschwindigkeit, mit der die $H^{\cdot}$-Ionen der Lösung und die $Na^{\cdot}$-Ionen der Adsorptionssphäre ihre Plätze tauschen, ist $= k \times [Na^{\cdot}]_1 \times [H^{\cdot}]_2$. Bei Gleichgewicht sind diese beiden Geschwindigkeiten gleich gross, also

$$k \times [Na^{\cdot}]_2 \times [H^{\cdot}]_1 = k \times [Na^{\cdot}]_1 \times [H^{\cdot}]_2 \quad \text{oder} \quad \frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \frac{[Na^{\cdot}]_1}{[Na^{\cdot}]_2}.$$

---

[1]) Hier wie im Folgenden bedeuten die mit dem Index 1 versehenen Klammern die Aktivität des betreffenden Ions in der Adsorptionssphäre und die Klammern mit dem Index 2 die Aktivität in der Aussenlösung.

Da auf ein 2-wertiges Ion zwei 1-wertige Ionen erforderlich sind, so muss die Geschwindigkeit des Umtausches zwischen einem 1-wertigen und einem 2-wertigen Ion direkt proportional sein dem Produkt aus der Aktivität des 2-wertigen Ions und dem Quadrat der Aktivität des 1-wertigen Ions. So herrscht z. B. zwischen $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen und $H^{\cdot}$-Ionen Gleichgewicht dann, wenn

$$[Ca^{\cdot\cdot}]_2 [H^{\cdot}]_1^2 = [Ca^{\cdot\cdot}]_1 [H^{\cdot}]_2^2 \quad \text{oder} \quad \frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \frac{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1}}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2}}.$$

Wenn die oben dargestellte Auffassung stichhaltig ist, so verhalten sich die Aktivitäten der verschiedenen Kationen in den Adsorptionssphären der in Wasser oder Elektrolytlösung dispergierten Azidoid-Saloidteilchen und in der Aussenlösung bei Gleichgewicht folgendermassen:

$$\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \frac{[K^{\cdot}]_1}{[K^{\cdot}]_2} = \frac{[Na^{\cdot}]_1}{[Na^{\cdot}]_2} = \frac{[NH^{\cdot}_4]_1}{[NH^{\cdot}_4]_2} = \frac{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1}}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2}} = \frac{\sqrt{[Mg^{\cdot\cdot}]_1}}{\sqrt{[Mg^{\cdot\cdot}]_2}}.$$

Dies Gleichgewicht unterscheidet sich von dem bekannten DONNAN'schen Gleichgewicht (DONNAN 1911, DONNAN und GARNER 1919) nur darin, dass zwischen der Adsorptionssphäre und der Aussenlösung keine Membran vorhanden ist, die für eine der vorhandenen Ionenarten undurchlässig wäre, sondern die ungleiche Verteilung der Ionen darauf beruht, dass die Azidoidanionen unlöslich sind.

4. Die Bodenazidität im Lichte der Azidoidtheorie.

Wenn wir jetzt daran gehen, die oben dargestellte Azidoidtheorie auf die Bodenaziditätsphänomene in Anwendung zu bringen, so brauchen wir nicht für die B o d e n azidoide zu wiederholen, was oben über die A z i d o d e i m a l l g e m e i n e n gesagt wurde. Statt dessen wollen wir die Frage einer näheren Betrachtung unterziehen, in welchem Masse unsere eigenen Versuchsresultate die oben dargestellte Theorie von der Verteilung der Kationen zwischen den Adsorptionssphären der Bodenteilchen und der Aussenlösung stützen.

Die unlöslichen Säuren, die Azidoide, von welchen die Azidität des Bodens nach der Azidoidtheorie herrührt, sind z. T. organischer, z. T. anorganischer Art. Von den ersteren sind die sog. Huminsäuren, von den letzteren die Kieselsäuren und Alumokieselsäuren die wichtigsten. Die letzterwähnten sind im allgemeinen recht schwach, während sich unter den Huminsäuren auch relativ starke befinden.

In gewöhnlichem Boden sind diese Azidoide zum grösseren oder kleineren Teil neutralisiert, d. h. ein grösserer oder kleinerer Teil von den H˙-Ionen der stärksten Azidoide ist durch andere Kationen ersetzt.

Die Azidität des Bodens, die dasselbe ist wie die Azidität der im Boden befindlichen Azidoidteilchen und womit wir die [H˙] in den Adsorptionssphären der Teilchen meinen, hängt nach der oben dargestellten Auffassung von der Stärke des stärksten frei vorhandenen Azidoids sowie von dem Verhältnis zwischen den Aktivitäten der Moleküle und Anionen desselben ab.

Der »pH des Bodens», d. h. der pH der wässrigen Bodenaufschlämmung, hängt ausser von der Azidität des Bodens auch von der Elektrolytenkonzentration der Lösung ab.

Der Hauptzweck dieser meiner Untersuchung ist die Klärung der Frage, wie der »pH des Bodens» von dem Elektrolytgehalt der Bodenaufschlämmung abhängt. Im Vorhergehenden gelangten wir auf rein theoretischem Wege zu der Hypothese, dass die Verteilung der Ionen zwischen den Adsorptionssphären der Azidoidteilchen und der Aussenlösung dieselben Gesetze befolgt wie die Ionenverteilung bei dem sog. DONNAN'schen Gleichgewicht[1]. Wir wollen nun betrachten, wie nach dieser Annahme der pH der Bodenaufschlämmung in den verschiedenen Fällen von dem Elektrolytgehalt der Lösung abhängen müsste, und diese theoretischen, »berechneten» Werte mit den experimentell erhaltenen Werten vergleichen.

Wenn wir die Aktivität der Ionen in den Adsorptionssphären der Bodenteilchen mit dem Index 1 nach dem betreffenden Klammerausdruck bezeichnen und diejenigen in der Aussenlösung mit dem Index 2, so herrscht nach unserer Annahme zwischen den Ionenaktivitäten im Gleichgewicht folgendes Verhältnis:

$$\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \frac{[K^{\cdot}]_1}{[K^{\cdot}]_2} = \frac{[Na^{\cdot}]_1}{[Na^{\cdot}]_2} = \frac{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1}}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2}} = \frac{\sqrt{[Mg^{\cdot\cdot}]_1}}{\sqrt{[Mg^{\cdot\cdot}]_2}}.$$

Solange man die Ionenaktivitäten in der Adsorptionssphäre nicht messen kann, lässt sich auch nicht experimentell entscheiden, ob die obenstehende Gleichung stichhaltig ist. Da wir aber dennoch

[1]) Den Gedanken, dass es sich bei der Verteilung der Ionen zwischen der Lösung und den Oberflächen der Bodenteilchen um eine Art DONNAN'sches Gleichgewicht handelt, haben u. a. auch TIDMORE und PARKER (1924), COMBER 1926, ANDEREGG und LUTZ (1927) und MATTSON (1928 u. 1929) vorgebracht.

schliessen können, wie gerichtete und, annähernd auch, wie grosse Veränderungen in der Ionenzusammensetzung der Adsorptionssphäre eintreten, wenn die Konzentration irgendeines Ions in der Aussenlösung vergrössert oder verkleinert wird, so können wir dadurch, dass wir erforschen, wie die verschiedenen Elektrolytzusätze zu Bodenaufschlämmungen die Konzentrationen der einzelnen Ionen darin beeinflussen, immerhin gewisse Schlussfolgerungen hinsichtlich der Stichhaltigkeit der obigen Gleichung ziehen.

Da sämtliche Kationen in der Adsorptionssphäre eine grössere Konzentration als in der Aussenlösung besitzen, folgt aus obiger Gleichung, dass dieKonzentration der 2-wertigen Kationen, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$, welche — zumal das erstere — nach den Ergebnissen der Grundwasseranalysen zu schliessen (vergl. S. 38), in den wässrigen Auszügen der gewöhnlichen Böden reichlicher vertreten sind als die einwertigen Kationen oder mindestens ebenso reichlich, in den Adsorptionssphären um ein Vielfaches grösser ist als die Konzentration der einwertigen Kationen. Wenn man noch in Betracht zieht, dass die 2-wertigen Kationen offenbar mit den Azidoidanionen schlechter dissoziierbare Saloide bilden als die 1-wertigen Kationen, und dass von ersteren also sozusagen »potentiell» ein relativ grösserer Teil vorhanden ist als von letzteren, so ist es leicht zu verstehen, dass die $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen (zusammen mit den $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen) in den meisten gewöhnlichen Böden unter den austauschfähigen oder »adsorptiv gebundenen» Kationen — wenn die $H^{\cdot}$-Ionen unberücksichtigt bleiben — den weitaus grössten Anteil ausmachen. Obgleich in allen sauern Böden über 50 % aller austauschfähigen Kationen $H^{\cdot}$-Ionen sind (vergl. Hissink 1926), so kann doch deren Konzentration in den Adsorptionssphären nicht sehr gross sein nach ihrer Konzentration in der Aussenlösung zu schliessen. Dies beruht darauf, dass der grösste Teil jener $H^{\cdot}$-Ionen besonders schwachen Azidoiden angehört. Auf Grund des oben Dargelegten können wir also schliessen, dass die Adsorptionssphären der Bodenteilchen im allg. bezüglich $H^{\cdot}$- und $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen stark gepuffert sind, schwächer bezüglich $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen und sehr schwach bezüglich der Alkaliionen.

Wenn wir $CaCl_2$ einer solchen wässrigen Bodenaufschlämmung zusetzen, in deren Adsorptionssphären sich nur $H^{\cdot}$- und $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen befinden, so können die zugesetzten $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen nur gegen die $H^{\cdot}$-Ionen der Adsorptionssphären ausgetauscht werden. Das Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn soviel $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung gekommen sind, dass folgendes Verhältnis herrscht: [1])

---

[1]) Hier und im Folgenden bedeuten die mit einem ′ versehenen Klammern die Gleichgewichtsaktivitäten n a c h dem Elektrolytzusatz.

$$\frac{[H^{\cdot}]_1'}{[H^{\cdot}]_2'} = \frac{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1'}}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2'}} \quad \text{oder} \quad \frac{[H^{\cdot}]_1'}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1'}} = \frac{[H^{\cdot}]_2'}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2'}}$$

Wenn die $[H^{\cdot}]$ der Lösung im Vergleich zu ihrer $[Ca^{\cdot\cdot}]$ sehr klein ist, braucht zur Herstellung des Gleichgewichts nur eine kleine Menge $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen der Lösung gegen $H^{\cdot}$-Ionen der Adsorptionssphären umgetauscht zu werden. M. a. W.: $[Ca^{\cdot\cdot}]'_1$ ist nur ein wenig grösser als $[Ca^{\cdot\cdot}]_1$. Da sich überdies an Stelle der aus der Adsorptionssphäre entfernten $H^{\cdot}$-Ionen aus den Azidoidmolekülen neue dissoziieren, so ist auch $[H^{\cdot}]'_1$ nur ein wenig kleiner als $[H^{\cdot}]_1$. Also ist $\frac{[H^{\cdot}]_1'}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1'}}$ nur wenig kleiner als $\frac{[H^{\cdot}]_1}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1}}$, und da $\frac{[H^{\cdot}]_2'}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2'}} = \frac{[H^{\cdot}]_1'}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1'}}$, so ist auch $\frac{[H^{\cdot}]_2'}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2'}}$, nur etwas kleiner als $\frac{[H^{\cdot}]_2}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2}}$. Oder in Worten: Wenn in einem Fall wie dem jetzt in Rede stehenden die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ der Bodenaufschlämmung auf das x-fache wächst, so wächst ihre $[H^{\cdot}]$ beinahe auf das $\sqrt{x}$-fache. So war auch nach meinen Versuchen der Sachverhalt nicht nur in den Fällen, wo aus dem Boden alle andern austauschbaren Kationen ausser $Ca^{\cdot\cdot}$ und $H^{\cdot}$ entfernt waren (s. S. 60—65), sondern auch in den meisten jener Fälle, wo es sich um gewöhnlichen, unbehandelten Boden handelte. Da in den meisten gewöhnlichen Böden, wie oben erwähnt, die $Ca^{\cdot\cdot}$- und $H^{\cdot}$-Ionen die überwiegende Mehrheit bilden, so verkleinert das Anwachsen der $[Ca^{\cdot\cdot}]$ der Lösung das Verhältnis $\frac{[H^{\cdot}]_1}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1}}$ nicht sehr, sodass das erhaltene Resultat völlig den Erwartungen entspricht.

Wenn die hier dargestellte Hypothese stichhaltig ist, dann müsste die relative Konzentration der sich aus dem Boden in Wasser lösenden Kationen von dem angewandten Extraktionsverhältnis in der Weise abhängen, dass sich bei Verwendung einer grösseren Wassermenge im Vergleich zu den 2-wertigen Kationen ($Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$) relativ mehr 1-wertige Kationen ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und $H^{\cdot}$) lösen als bei Gebrauch einer kleineren Wassermenge. Meine Versuche zeigen in der Tat (s. Tab. IV), dass die $[H^{\cdot}]$ einer Bodenaufschlämmung bei wachsender Wassermenge viel weniger abnimmt als ihre Elektrolytenkonzentration (= elektr. Leitfähigkeit). Nach einigen erst im Anfangsstadium befindlichen Untersuchungen von mir scheint der Sachverhalt auch für die $[K^{\cdot}]$ der gleiche zu sein, obgleich der Unterschied zwischen ihren Veränderungen und denjenigen der Gesamtelektrolytenkon-

zentration nicht allzu gross ist. Besonders kräftig wird meine Hypothese durch die Beobachtungen von BURGESS (1922 b), BURD und MARTIN (1923) und HIBBARD (1923) unterstützt, dass die durch Pressen resp. Verdrängen aus feuchtem Boden abgetrennte Lösung, also die sog. Bodenlösung, im Vergleich zu $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ beträchtlich weniger $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ enthielt als der aus demselben Boden (im Verhältnis 1 : 5) hergestellte wässrige Extrakt.

Wie früher (S. 30) erwähnt, gab es von der Regel, dass die die Abhängigkeit des pH der Bodenaufschlämmungen von deren pCa darstellenden Kurven geradlinig und unter einander gleichgerichtet sind, einige Ausnahmen; aber, wie wir sehen werden, stehen diese Ausnahmen keineswegs in Widerspruch mit unserer Hypothese, sondern unterstützen sie geradezu.

Die erstere abweichende Gruppe bilden die besonders p u f f e r a r m e n Böden. Das untere Ende der sich aus ihnen ergebenden Kurven verläuft fast in Richtung der x-Achse. M. a. W. das Anwachsen der $[Ca^{\cdot\cdot}]$ einer Bodenaufschlämmung von z. B. 0.01-normal auf 0.1-normal erniedrigt den pH nicht so viel wie das Anwachsen der $[Ca^{\cdot\cdot}]$ von 0.001-normal auf 0.01-normal. Im Lichte des oben Dargestellten ergibt sich die Erklärung von selbst:

Wenn der Boden reichlich Azidoide enthält, ob sie nun stärker oder schwächer sind, vermindert die Behandlung mit verdünnter Neutralsalzlösung die Azidität der Bodenteilchen, d. h. die Aktivität der $H^{\cdot}$-Ionen in ihren Adsorptionssphären, ja nicht sehr. Wenn dagegen der Boden nur sehr wenig Azidoide enthält, wie in dem Falle, wo er sehr arm an organischen Bestandteilen [1]) und Ton ist, so wirkt schon die Behandlung mit relativ verdünnter Neutralsalzlösung neutralisierend auf den Boden, d. h. der durch die Kationen des Salzes verursachte Übergang der $H^{\cdot}$-Ionen aus den Adsorptionssphären der Azidoide in die Aussenlösung verringert deutlich die Azidität der Bodenteilchen und damit ihr Vermögen, mehr $H^{\cdot}$-Ionen an die Lösung abzugeben, wenn die Konzentration des Salzes weiter vergrössert wird.

---

[1]) Von den Bodenproben, die am meisten in der in Frage stehenden Weise abwichen, waren die meisten Untergrundproben und zwar die Proben A 611, 613 und 730 ihrer Bodenart nach Sand mit einem Glühverlust zwischen 1.3 und 2.3 und die Proben A 367, B 460, 462 und 464 Feinsand mit einem Glühverlust zwischen 3.5 und 5.3. Die Probe T 3, die auch zu dieser Kategorie gehört, ist zwar der Krumenschicht entnommen, aber grober Sand mit einem Glühverlust von 5.0.

Zwischen derartigen pufferarmen Böden und solchen Böden, bei denen die neutralisierende Wirkung einer verdünnten $CaCl_2$-Lösung auf den Boden selbst nicht in Erscheinung tritt, gibt es natürlich alle möglichen Zwischenstufen. Wie früher bemerkt wurde, sind fast alle pH/pCa-Kurven am unteren Ende mehr oder weniger nach oben konkav. Dies wurde als wenigstens zum Teil darauf beruhend erklärt, dass als Abszisse die Logarithmen der Konzentration und nicht der Aktivität der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen verwendet worden sind, sodass die Punkte zumal am untern Ende der Kurven zu weit nach rechts verrückt sind. Der daher rührende Fehler ist in allen Kurven gleich gross. Aber teilweise beruht wohl die konkave Aufwärtskrümmung des unteren Kurvenendes auch auf dem oben besprochenen neutralisierenden Einfluss von $CaCl_2$, der also in den einen Böden mehr fühlbar ist als in den andern.

Die andere abweichende Gruppe bilden die allerelektrolytreichsten Böden. Die sich aus ihnen ergebenden Kurven sind steiler als die »normale» Kurve. Dies kann man nach meiner Ansicht — worauf schon früher (S. 40) hingewiesen wurde — in folgender Weise erklären:

Die wässrige Bodenaufschlämmung enthält ausser $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen auch andere Kationen, besonders $Na^{\cdot}$-, $K^{\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen. Es liegt kein Grund zu der Annahme vor, dass in den Fällen, wo der Boden reichlich leichtlösliche Elektrolyte enthält, diese andern Kationen relativ schlechter vertreten sein sollten als in jenen Fällen, wo der Boden arm an leichtlöslichen Elektrolyten ist, sondern eher im Gegenteil. Beim Zeichnen der Kurven wurde, wie wir uns erinnern, angenommen, dass die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ der Aufschlämmung ebenso gross ist wie deren Gesamtelektrolytenkonzentration. Darauf beruht es, dass in all unsern Kurven die Punkte des oberen Endes mehr oder weniger zu weit nach rechts liegen. Dieser Fehler beeinflusst jedoch die Neigung der Kurve beträchtlicher nur dann, wenn der Elektrolytgehalt der wässrigen Aufschlämmung gross ist, wie gerade in den in Rede stehenden Fällen. Wenn in diesen Fällen beim Zeichnen der Kurven die wahre $[Ca^{\cdot\cdot}]$ verwendet würde, so würden die Punkte des oberen Endes ein gut Teil nach links rücken, sodass die Kurven sanfter geneigt wären.

Diese Erklärung wird erstens durch den Umstand unterstützt, dass die Kurve, welche die Abhängigkeit des pH der aus den in Frage stehenden Böden durch ein verschiedenes Mischungsverhältnis erhaltenen wässrigen Aufschlämmungen von der aus dem elektrischen Leitvermögen derselben in bekannter Weise berechneten pCa darstellt,

ganz regelmässig ist, und zweitens durch den Umstand, dass diejenigen Kurven, die erhalten wurden, indem aus einer dieser elektrolytreichsten Bodenproben (A 1106) zunächst der grösste Teil der in Wasser leichtlöslichen Bestandteile mit Wasser ausgewaschen und dann die übliche Versuchsreihe unter Verwendung verschieden konzentrierter $CaCl_2$-Lösungen damit vorgenommen wurde, gleichfalls ganz regelmässig waren.

Zu der dritten abweichenden Gruppe gehören einige der allersauersten Böden. Die hierzu gehörenden Kurven sind gleichfalls steiler als die »normale» Kurve. Dies beruht offenbar wenigstens teilweise auf derselben Ursache wie die Steilheit der zu der vorigen Gruppe gehörigen Kurven, nämlich darauf, dass die wirkliche $[Ca^{\cdot\cdot}]$ viel kleiner ist als auf Grund der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens berechnet wurde, da das elektrische Leitvermögen jener stark sauern Aufschlämmungen zum beträchtlichen Teil den $H^{\cdot}$-Ionen zuzuschreiben ist.

Wir wenden uns nun der Betrachtung zu, in welchem Masse die Resultate jener Versuche, in welchen der Einfluss von Mg-, K- oder Na-Salzzusätzen auf den pH-Wert der Bodenaufschlämmungen untersucht wurde, in Einklang mit unserer Hypothese stehen.

Nach den Untersuchungen von ARRHENIUS (1925) erniedrigten, wie früher erwähnt, die in Frage stehenden Kationen und die $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen den »pH des Bodens» in folgender Reihenfolge: $Ca^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot}$ Meine eigenen Versuche, welche zwar, zumal was die Wirkung des $Mg^{\cdot\cdot}$-Ions anlangt, recht gering an Zahl sind, ergaben das gleiche Resultat. Ob dies Resultat in Übereinstimmung mit unserer Hypothese steht, nach welcher zwischen den Aktivitäten der einzelnen Kationen in den Adsorptionssphären der Bodenteilchen und in der Aussenlösung immer das Verhältnis:

$$\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \frac{[K^{\cdot}]_1}{[K^{\cdot}]_2} = \frac{[Na^{\cdot}]_1}{[Na^{\cdot}]_2} = \frac{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1}}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2}} = \frac{\sqrt{[Mg^{\cdot\cdot}]_1}}{\sqrt{[Mg^{\cdot\cdot}]_2}}$$

herrscht, auf diese Frage kann, wie gesagt, eine sichere Antwort nicht gegeben werden, solange die Aktivitäten der Ionen in den Adsorptionssphären nicht bekannt sind. Auf den ersten Blick könnte es so aussehen, als ob nach der obigen Gleichung von den 1-wertigen Ionen ein grösseres Vermögen, den »pH des Bodens» zu erniedrigen, als von den 2-wertigen zu erwarten wäre, also gerade umgekehrt, wie der Sachverhalt nach den Versuchen ist. Man kann jedoch beweisen, dass die sich aus den Versuchen ergebenden Resultate nicht im Widerspruch zu unserer Hypothese stehen.

Wenn unsere Hypothese stichhaltig ist, so ist, wie oben erklärt wurde, der Kationenumtausch zwischen den Adsorptionssphären der Bodenteilchen und der Aussenlösung, welcher stattfindet, wenn der Lösung Ca-Salz zugesetzt wird, relativ gering: Von den zugesetzten $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen braucht zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes nur ein kleiner Teil »adsorbiert» werden und andere Kationen — $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ — aus den Adsorptionssphären in die Lösung drängen, da die Konzentration jener andern Kationen, zumal der 1-wertigen, in den Adsorptionssphären im Vergleich zu der Konzentration der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen sehr klein ist. Da die $[Ca^{\cdot\cdot}]_1$ hierbei also nicht sehr wächst und die $[H^{\cdot}]_1$ nicht sehr abnimmt (wenn der Boden nicht sehr arm an Pufferstoffen ist), so wird auch das Verhältnis $\frac{[H^{\cdot}]_1}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1}}$ nicht sehr viel kleiner, sodass auch von dem Verhältnis $\frac{[H^{\cdot}]_2}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2}}$ erwartet werden kann, dass es nach dem Ca-Salzzusatz fast ebenso gross ist wie zuvor. Aber wenn einer Bodenaufschlämmung z. B. K-Salz zugesetzt wird, so muss ein beträchtlicher Teil der zugesetzten $K^{\cdot}$-Ionen in die Adsorptionssphären wandern und andere Kationen, zumal $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen, von dort in die Lösung verdrängen, ehe das Gleichgewicht wiederhergestellt ist. Hieraus folgt erstens, dass die $[K^{\cdot}]_2$ bei weitem nicht so stark wächst, wie sie ohne einen solchen Umtausch wachsen würde, zweitens, dass die $[K^{\cdot}]_1$ sowohl absolut wie besonders auch relativ viel mehr wächst als die $[Ca^{\cdot\cdot}]_1$ bei einem gleichartigen Ca-Salzzusatz wachsen würde, und drittens, dass die $[H^{\cdot}]_1$ viel mehr abnimmt als bei dem gleichen Ca-Salzzusatz. (Auf diese letzte Behauptung kommen wir gleich näher zurück.) Da also das Verhältnis $\frac{[H^{\cdot}]_1}{[K^{\cdot}]_1}$ nach dem K-Salzzusatz viel kleiner ist als vorher, muss nach unserer Hypothese der Sachverhalt für das Verhältnis $\frac{[H^{\cdot}]_2}{[K^{\cdot}]_2}$ der gleiche sein. M. a. W.: wenn zu der Aufschlämmung eines g e w ö h n l i c h e n Bodens K-Salz zugesetzt wird, so kann ihre $[H^{\cdot}]$ bei weitem nicht auf ein ebenso vielfaches anwachsen wie ihre $[K^{\cdot}]$. Derselbe Sachverhalt besteht bezüglich eines Na-Salzzusatzes, und was den Einfluss eines Mg-Salzzusatzes anbelangt, so lässt sich auf dieselbe Art beweisen, dass, sofern unsere Hypothese stichhaltig ist, die $[H^{\cdot}]$ einer Bodenaufschlämmung beim Anwachsen der $[Mg^{\cdot\cdot}]$ derselben auf das x-fache weniger anwachsen muss als auf das $\sqrt{x}$-fache.

Aus obiger Darlegung erhellt, dass der durch die Versuche erwiesene Umstand, dass der Zusatz von Na-, K- und Mg-Salzen zu

einer Bodenaufschlämmung deren pH weniger erniedrigt als der Zusatz von Ca-Salzen, nicht im Widerspruch zu unserer Hypothese steht; aber, wie gesagt, er spricht auch nicht direkt für die Richtigkeit der Hypothese. Bessere Möglichkeiten, die Stichhaltigkeit unserer Hypothese zu prüfen, bieten die Versuche, in denen Boden verwandt wurde, der so behandelt war, dass er ausser $H^{\cdot}$-Ionen nur e i n e Kationenart »adsorptiv gebunden» enthielt.

Der einzige derartige von mir angestellte Versuch, in dem die Abhängigkeit des pH-Wertes der Aufschlämmung eines Mg-Bodens von der $[Mg^{\cdot\cdot}]$ der Lösung untersucht wurde, war der mit der Probe E 21 angestellte Versuch. Wie aus Tab. XI und der zugehörigen graphischen Darstellung (Abb. 7) hervorgeht, vermindert sich der pH der Aufschlämmung um beinahe 0.5, während ihre $[Mg^{\cdot\cdot}]$ auf das 10-fache anwächst, gerade wie nach unserer Hypothese anzunehmen war.

Auch hinsichtlich der $K^{\cdot}$- und $Na^{\cdot}$-Ionen wurde diese Frage mit der Probe E 21 untersucht, hinsichtlich der $K^{\cdot}$-Ionen ausserdem noch mit den Proben A 884 und A 1468. Nach diesen Versuchen ist, wie wir uns erinnern, die Abnahme des pH in solchen Fällen beim Anwachsen der $[K^{\cdot}]$ resp. $[Na^{\cdot}]$ viel steiler als bei Verwendung gewöhnlichen Bodens: während im letzterwähnten Falle der pH nur um etwa 0.2—0.4 abnimmt, während die $[K^{\cdot}]$ resp. $[Na^{\cdot}]$ auf das 10-fache wächst, nimmt er um 0.7—0.8 ab, wenn es sich um einen K- oder Na-Boden handelt. Dies stimmt gut mit unserer Hypothese überein. Der Umstand, dass der pH nicht um einen ganzen Einer abnimmt, kann man als darauf beruhend erklären, dass der K- und Na-Salzzusatz die Azidität der Bodenteilchen, d. h. die $[H^{\cdot}]_1$ herabsetzt.

Der Einfluss, welchen nach diesen Versuchen ein NaCl-Zusatz auf den pH-Wert der Aufschlämmung von Na-, K-, Mg- und Ca-Böden ausübt, ein KCl-Zusatz auf denjenigen von K-, Mg- und Ca-Böden, ein $MgCl_2$-Zusatz auf denjenigen von Mg- und Ca-Böden sowie ein $CaCl_2$-Zusatz auf denjenigen von Ca-Boden, lässt sich also wohl mittels unserer Hypothese erklären. Aber die Tatsache, dass die $CaCl_2$-und $MgCl_2$-Zusätze den pH-Wert der Aufschlämmungen von Na- und K-Böden n o c h m e h r herabsetzen als die NaCl- resp. KCl-Zusätze, kann auf den ersten Blick als im Widerspruch zu unserer Hypothese stehend erscheinen. Es ist jedoch, wie früher bewiesen wurde, nur die natürliche und unvermeidliche Folge davon, dass KOH und zumal NaOH den »pH des Bodens» bedeutend mehr erhöhen als die äquivalenten Mengen der 2-wertigen

Basen. Zu erklären bleibt also, worauf diese Verschiedenheit des pH bei Verwendung verschiedener Basen beruht.

Nach der Azidoidtheorie hängt, wie früher dargestellt worden ist, die $[H^{\cdot}]$ einer Bodenaufschlämmung von deren Elektrolytgehalt und von der Azidität der Azidoidteilchen des Bodens oder der $[H^{\cdot}]_1$ in ihren Adsorptionssphären ab. Die letzterwähnte hängt wiederum von der Stärke des stärksten im Boden frei vorhandenen Azidoids ab sowie von dem Verhältnis der Aktivitäten ihrer Moleküle und Anionen in den Oberflächen der Bodenteilchen in der durch die Gleichung

$$[H^{\cdot}]_1 = \frac{k. [HAn]}{[An']}$$

angegebenen Weise. Wenn zu einem entbasten Boden irgendeine Base zugesetzt wird, vermindert sich die $[H^{\cdot}]_1$ aus dem Grunde, dass die Aktivität der Azidoidmoleküle abnimmt und die Aktivität der Azidoidanionen wächst. Um wieviel die erstere abnimmt, hängt wohl, wenigstens nennenswert, nicht davon ab, welche Base verwandt wird; die Aktivität der Azidoidanionen dagegen hängt bedeutend davon ab, wie schon früher bemerkt wurde. Je stärker dissoziierbar das entstandene Saloid ist, umso mehr vergrössert ein gewisser Basenzusatz die Aktivität der Azidoidanionen, und umso mehr verkleinert er also die $[H^{\cdot}]_1$.

Die Erfahrungen, die man gewonnen hat über Dispersibilität, Viskosität und elektrokinetisches Potential (vergl. Gedroiz 1926 und Mattson 1929) von mit verschiedenen Kationen gesättigten Bodenkolloiden, weisen dahin, dass unter von den jetzt in Frage stehenden Kationen die $Na^{\cdot}$-Ionen mit den Anionen der Bodenazidoide die am stärksten dissoziierbaren Saloide bilden; dann folgen die $K^{\cdot}$-Ionen und schliesslich die $Mg^{\cdot\cdot}$- und $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen, deren Saloide am schwächsten dissoziierbar sind. Wenn der Sachverhalt so ist, dann ist es klar, dass die äquivalenten Mengen verschiedener Basen den »pH des Bodens» in der Reihenfolge: $NaOH > KOH > MgO > Ca(OH)_2$ erhöhen müssen. Eine andere Frage ist alsdann, ob diese verschiedene Dissoziierbarkeit der verschiedenen Saloide (oder das verschiedene Anwachsen der Aktivität der Azidoidanionen unter dem Einfluss verschiedener Basen) allein ausreicht, um die Grösse der Unterschiede zwischen den in Frage stehenden pH-Werten zu erklären. Diese Frage muss hier offen bleiben.

Wie früher (S. 60) bemerkt wurde, vergrösserte der Zusatz von KOH und zumal von NaOH zu dem entbasten humosen Lehmboden E 21 die elektrische Leitfähigkeit der Aufschlämmung dieses Bodens

viel mehr als der Zusatz der äquivalenten Menge MgO oder $Ca(OH)_2$. Dies ist wahrscheinlich die Folge davon, dass NaOH und KOH den Dispersitätsgrad der Bodenkolloide mehr steigern als MgO und $Ca(OH)_2$. Ob sich diese Dispergierung der Saloide so weit fortsetzt, dass man von einer wirklichen Auflösung sprechen kann, m. a. W. ob das Anwachsen des elektrischen Leitvermögens der Aufschlämmungen auf einem Anwachsen des wirklichen Ionengehalts oder nur auf dem Lebhafterwerden der kataphoretischen Wanderung der Bodenteilchen beruht, auf die Behandlung dieser Frage brauchen wir uns hier nicht einzulassen. Wenn sich die Alkalisalze der Bodensäuren tatsächlich etwas lösen, dann binden deren Anionen, da sie Anionen schwacher Säuren sind, $H^{\cdot}$-Ionen der Lösung und vermindern dadurch die $[H^{\cdot}]_2$. Wenn dagegen die in Frage kommenden Salze sich nicht lösen, sondern nur stärker dispergiert und dissoziiert werden als die entsprechenden Erdalkalisalze, dann rührt, wie gesagt, der höhere pH (= kleinere $[H^{\cdot}]_2$) der Aufschlämmungen der K- und Na-Böden daher, dass die $[H^{\cdot}]_1$ darin kleiner ist als in den Aufschlämmungen von Mg- und Ca-Böden. Im ersteren Falle kann die Tatsache, dass ein $CaCl_2$- und $MgCl_2$-Zusatz den pH der Aufschlämmungen von K- und Na-Böden mehr herabsetzt als ein Alkalichloridzusatz, so erklärt werden, dass $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ die betreffenden Anionen aus der Lösung fällen, sodass die von ihnen verursachte Bindung von $H^{\cdot}$-Ionen abnimmt. Im letzteren Falle wiederum gründet sich der Einfluss der $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen darauf, dass sie die Aktivität der Azidoidanionen in den Oberflächen der Bodenteilchen vermindern und in dieser Weise die $[H^{\cdot}]_1$ vergrössern.

In diesem Zusammenhange dürfte es wohl am Platze sein, einige Worte über die von Arrhenius (1925, 1926) vorgebrachte Erklärung über den Einfluss von Neutralsalzzusätzen auf den pH der Bodenaufschlämmungen zu äussern. Dass das Ansteigen der $[H^{\cdot}]$ einer Bodenaufschlämmung unter dem Einfluss eines Neutralsalzzusatzes keine Austauscherscheinung ist, wird nach Arrhenius dadurch erwiesen, »dass man bei einer graphischen Darstellung des Zusammenhanges zwischen den Logarithmen der Salzkonzentration und der Azidität keine gerade Linie bekommt» [1]. Arrhenius erklärt den in Frage stehenden Einfluss der Neutralsalze als auf demselben Grunde beruhend wie den Einfluss von Neutralsalzen auf den pH verdünnter Säurelösungen. Als

[1]) Mit Azidität meint Arrhenius, so unglaublich wie es auch klingen mag, die titrimetrische Azidität der Bodenauszüge. Zwischen den pH-Werten und den Logarithmen der Salzkonzentration besteht, wie schon früher bemerkt wurde, auch in den Versuchen von Arrhenius ein geradliniges Verhältnis.

Beispiel führt er den Einfluss eines NaCl-Zusatzes auf eine HCl-Lösung an. — Hierzu ist zu bemerken, dass dies Beispiel schlecht gewählt ist, denn nach MICHAELIS und MIZUTANI (1924) wirken die Neutralsalze in schwacher Konzentration vermindernd auf die [H˙] einer HCl-Lösung, und erst in grösserer Konzentration (0.5- à 1-norm.) vergrössernd. Dagegen wird die [H˙] von Lösungen schwacher Säuren schon durch einen kleinen Neutralsalzzusatz vergrössert, und dies soll darauf beruhen, dass der Salzzusatz die Aktivität der Säureanionen verkleinert.

Wenn die Azidität des Bodens, was nach der Azidoidtheorie der Fall ist, auf unlöslichen Säuren beruht, so kann die oben dargestellte Erklärung von ARRHENIUS für den Einfluss der Neutralsalze nicht stichhaltig sein. Wenn die Erklärung dahin verändert wird, dass der Einfluss der Salzzusätze auf die Aktivität der Azidoidanionen berücksichtigt wird, dann allerdings steht sie, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, in gewissen Fällen in Einklang mit der Azidoidtheorie. In den meisten Fällen vergrössert jedoch nach der Azidoidtheorie ein Salzzusatz und zumal ein Alkalisalzzusatz die Aktivität der Azidoidanionen und verkleinert dadurch die Azidität der Azidoidteilchen. Aber auch in denjenigen Fällen, wo der Salzzusatz die Azidität der Bodenteilchen vergrössert, dürfte die Vergrösserung der Azidität der Lösung auf Kationenaustausch beruhen.

5. Der Einfluss verschiedener Elektrolytzusätze und des Auswaschens mit Elektrolytlösungen auf die Azidität des Bodens im Lichte der Azidoidtheorie.

Im Vorhergehenden sind ziemlich eingehend die Veränderungen behandelt worden, die der Zusatz von Neutralsalzen zu einer Bodenaufschlämmung darin hervorruft. Dagegen ist von dem Einfluss anderer Elektrolyte nur im Vorbeigehen die Rede gewesen. Im Folgenden betrachten wir eingehender den Einfluss dieser andern Elektrolyte auf den Boden und richten unser Augenmerk speziell darauf, wie sich die experimentell beobachteten Tatsachen mit Hilfe der Azidoidtheorie erklären lassen.

Der Kernpunkt der Azidoidtheorie ist, dass die Azidität des Bodens auf unlöslichen Säuren beruht, deren H˙-Ionen nur im Umtausch gegen andere Kationen in die Lösung gelangen. Dieser Umtausch führt immer zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den Aktivitäten der verschiedenen Kationen in der Lösung und an den Oberflächen der Bodenteilchen. Auf theoretischem Wege sind wir zu der Hypothese gelangt, dass dies Gleichgewicht dadurch charakterisiert ist, dass zwischen den erwähnten Kationen-Aktivitäten das durch die auf S. 124 dargestellte Gleichung angegebene Verhältnis herrscht. Als allgemeine Regel kann man demnach sagen, dass beim Hinzufügen irgendeines Elektrolytes zu einer Bodenaufschlämmung in

der Lösung nicht nur die Konzentration (Aktivität) des hinzugefügten Kations, sondern auch sämtlicher anderer darin befindlichen Kationen, in der Adsorptionssphäre aber nur die Konzentration des hinzugefügten Kations wächst, diejenige aller andern dagegen abnimmt[1]).

a. Der Einfluss von Säuren.

Beim Versetzen einer Bodenaufschlämmung mit einer kleinen Menge irgendeiner starken Säure wird dieselbe fast vollständig neutralisiert. Nur ein kleiner Teil ihrer $H^{\cdot}$-Ionen verbleibt in der Lösung und vergrössert deren $[H^{\cdot}]$, der grösste Teil dagegen wird im Boden »absorbiert» und verdrängt von dort die äquivalente Menge anderer Kationen in die Lösung[2]). Nach der Azidoidtheorie ist diese »Absorption» identisch mit der Vereinigung mit den Anionen der Bodenazidoide, also ein Freimachen der Azidoide aus ihren Salzen. Wenn die Lösung vom Boden getrennt wird und dieser mit einer neuen Säuremenge versetzt wird, so wird abermals der grösste Teil der zugesetzten $H^{\cdot}$-Ionen umgetauscht gegen im Boden »absorbierte» Kationen, und wenn dies Auswaschen des Bodens mit Säurelösung weiter fortgesetzt wird, so werden die Bodenazidoide eins nach dem andern frei, zuerst die schwächeren, dann die stärkeren, bis der Boden vollständig entbast ist. Die Versäuerung des Bodens in der Natur geht in der Hauptsache gerade so vor sich, dass die im Boden entstandenen oder von anderswo dorthin gelangten löslichen Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure und vor allem Kohlensäure, die

---

[1]) Eine Ausnahme machen die $H^{\cdot}$-Ionen, deren Aktivität auch in der Adsorptionssphäre unter dem Einfluss eines Salzzusatzes wachsen kann, wie soeben dargestellt wurde. Aber da dies auf Kosten der Azidoidmoleküle geschieht, und da unter dem Einfluss eines Neutralsalzzusatzes auf jeden Fall $H^{\cdot}$-Ionen aus den festen Bodenbestandteilen in die Lösung übergehen, so wirkt auch solch ein Neutralsalzzusatz, der die Azidität der Bodenteilchen vergrössert, herabsetzend auf ihren Säuregehalt.

[2]) Wenn die Anionen der in Frage stehenden Säure nicht nennenswert im Boden »absorbiert» werden, so wächst der Elektrolytgehalt der Lösung fast um die äquivalente Menge der hinzugesetzten Säuremenge. Wenn dagegen eine »Absorption» von Anionen in grösserem Masse stattfindet, was nach der mit der Azidoidtheorie analogen »Basoidtheorie» gleichfalls eine Umtauschreaktion ist, so ist die Zunahme des Elektrolytgehaltes der Lösung geringer. Die von den Basoidoberflächen in die Lösung ausgetauschten Anionen bestehen nämlich wahrscheinlich wenigstens teilweise aus OH'-Ionen, und diese wiederum vermehren den Ionengehalt der Lösung nicht, sondern vermindern ihn im Gegenteil dadurch, dass sie sich mit $H^{\cdot}$-Ionen verbinden.

Bodenazidoide aus ihren Salzen freimachen und die so in Lösung gekommenen Kationen ($Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ etc.), wenn in der Gegend ein humides Klima herrscht, aus dem Boden ausgelaugt werden zusammen mit den Anionen der oben erwähnten Säuren, also vor allem mit den HCO_3'-Ionen.

So selbstverständlich diese Erklärung auch erscheint, hat sie doch keineswegs ganz einmütige Anerkennung gefunden. Noch 1927 hat TRÉNEL experimentell zu beweisen versucht, dass die beim Auswaschen des Bodens mit Säure sich daraus entfernenden Kationen (oder »Basen») nicht durch $H^{\cdot}$-Ionen ersetzt werden, sondern dass dies Auswaschen in den Oberflächen der Bodenteilchen eine Art »Basenvakuum» hervorbringt. Dieser Versuch, bei welchem indessen nicht Boden, sondern Permutit als Versuchsobjekt verwendet wurde, wurde folgendermassen ausgeführt:

Na-Permutit wurde mit kohlensäurehaltigem Wasser nahezu 14 Monate lang ausgewaschen, wobei der grösste Teil des darin enthaltenen Natriums fortgespült und auch der schon von vornherein geringe Kalium- und Kalziumgehalt noch etwas vermindert wurde. Schliesslich wurde der abgebaute Permutit sechs Tage auf der Nutsche mit abgekochtem destillierten Wasser gewaschen. Der so entbaste Permutit wurde mit Wasser bezw. mit 1-norm. KCl-Lösung aufgeschlämmt und die [$H^{\cdot}$] bestimmt. In beiden Fällen war pH = 5.0. Wenn der ausgewaschene Permutit vor der pH-Bestimmung 24 Std. bei 150° getrocknet wurde, erhielt man in beiden Fällen als pH-Wert 5.8.

Nach TRÉNEL beweist dieser Versuch, dass keine »Permutit»- oder »Tonsäuren» existieren: an Stelle der unter der Einwirkung der Säuren aus dem Boden entfernten Kationen bleiben keine Wasserstoffionen sondern »freie Bindekräfte» im Sinne ungesättigter Valenzen, wie sie z. B. in der organischen Chemie gedacht werden. Im Lichte der Azidoidtheorie beweist dieser Versuch nur, dass der in Frage stehende Permutit die $H^{\cdot}$-Ionen so kräftig festgehalten hat, dass die 1-norm. KCl-Lösung ihrer nicht so viel in die Lösung zu drängen vermocht hat, dass die Genauigkeit des angewandten pH-Bestimmungsverfahrens zu ihrem Nachweis ausgereicht hätte. M. a. W. die in Frage stehende, durch Kohlensäure befreite Permutitsäure ist besonders schwach gewesen.

Da KAPPEN, der am allereifrigsten und bis in die allerletzten Jahre hinein die Auffassung bekämpft hat, dass die Azidität des Bodens auf dem Vorhandensein austauschfähiger $H^{\cdot}$-Ionen — oder nach der Azidoidtheorie: unlöslicher Säuren — im Boden beruht, in seiner soeben erschienenen Monographie (KAPPEN 1929) deutlich zugibt, dass er sich in dieser Frage geirrt hat, so ist es wahrscheinlich, dass auch die andern zur KAPPEN'schen Schule gehörenden Forscher früher oder später ihre irrige Auffassung aufgeben. Aus diesem Grunde halte ich es nicht für notwendig, hier weiter gegen diese Auffassung zu polemisieren.

b. Der Einfluss von Basen.

Wenn einer Bodenaufschlämmung eine kleine Menge irgendeiner Base, z. B. KOH zugesetzt wird, so wird dieselbe fast vollständig neutralisiert. Nach der Azidoidtheorie wird dies folgendermassen

erklärt: Der KOH-Zusatz vergrössert das Verhältnis $\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2}$ enorm stark und vermindert das Verhältnis $\frac{[K^{\cdot}]_1}{[K^{\cdot}]_2}$. Um diese Verhältnisse unter einander wieder gleich gross werden zu lassen, muss $[H^{\cdot}]_2$ auf Kosten von $[H^{\cdot}]_1$ und $[K^{\cdot}]_1$ auf Kosten von $[K^{\cdot}]_2$ wachsen. Dies geschieht in der Weise, dass zwischen den $K^{\cdot}$-Ionen der Lösung und den $H^{\cdot}$-Ionen der Adsorptionssphären ein Umtausch stattfindet und die dabei in die Lösung gedrängten $H^{\cdot}$-Ionen sich dort mit OH'-Ionen verbinden. Da die Adsorptionssphären im allg. hinsichtlich der $H^{\cdot}$-Ionen stark gepuffert sind, wird das Gleichgewicht erst dann erreicht, wenn fast alle $K^{\cdot}$- und OH'-Ionen aus der Lösung verschwunden sind, die ersteren durch »Absorption» im Boden und die letzteren durch die Vereinigung mit den aus dem Boden in die Lösung gedrängten $H^{\cdot}$-Ionen.

Schon früher war davon die Rede, dass ein Basezusatz die elektrische Leitfähigkeit der Bodenaufschlämmung ein wenig vergrössert. Als eine Ursache dafür wurde angenommen, dass sich beim Anwachsen der $[OH']$ der Lösung auch die Konzentration aller andern darin befindlichen Anionen vergrössern müsste zur Erhaltung des Gleichgewichts, das, wie man voraussetzen muss, zwischen den Anionenkonzentrationen in der Lösung und an den Oberflächen der Bodenteilchen, genauer gesagt in den Adsorptionssphären der positiven Kolloide herrscht. Wenn sich die Sache so verhält, dann erfolgt das Entfernen der OH'-Ionen aus der Lösung, wenn der Bodenaufschlämmung Base zugesetzt wird, nicht nur durch ihre Verbindung mit $H^{\cdot}$-Ionen, sondern auch, obwohl in geringerem Massstabe, durch Umtausch gegen andere Anionen, und dies vergrössert natürlich die elektrische Leitfähigkeit der Aufschlämmung.

Diejenigen Forscher, welche das Vorhandensein austauschfähiger $H^{\cdot}$-Ionen im Boden bestreiten, erklären den Einfluss der Basen auf den Boden dahin, dass der Boden sowohl das Kation wie auch das OH'-Ion »absorbiert», ja sogar so, dass es gerade die OH'-Ionen sind, die primär absorbiert werden und dann aus elektrostatischen Gründen die äquivalente Menge Kationen mitschleppen. MATTSON hat soeben experimentell zu entscheiden versucht, ob das Entfernen der OH'-Ionen aus der Lösung in der letzterwähnten Art erfolgt oder auch so, dass sie sich in der Lösung mit $H^{\cdot}$-Ionen verbinden. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt (MATTSON 1928):

Vier 1 g grosse Proben elektrodialysierten Tons wurden genau abgewogen, zu zweien davon 0.65 Milliäqu. $Ca(OH)_2$ hinzugesetzt, das sogleich absorbiert wurde, ohne dass die Lösung alkalisch wurde; hierauf liess man zu Trockenheit

abdampfen und hielt alle vier Proben 24 Std. lang im Trockenschrank bei 108°, wonach sie gewogen, geglüht und abermals gewogen wurden. Wenn nun eine Reaktion zwischen Ton und $Ca(OH)_2$ stattfindet in der Art, dass die $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen von den Oberflächen der Bodenteilchen $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung drängen, wo sich diese mit OH'-Ionen verbinden, dann müsste nach MATTSON die Gewichtszunahme des (getrockneten) Tons gleich dem Gewicht des zugesetzten Ca, vermindert um das Gewicht des entfernten H sein, also $0.65 \times (20-1) = 12.4$ mg betragen. Wenn dagegen sowohl OH'- wie auch $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen absorbiert werden, wie MATTSON annimmt, dann müsste die Gewichtszunahme $0.65 \times (20+17) = 24.0$ mg betragen. Die beobachtete Gewichtszunahme betrug 25.2 mg. Als diese getrockneten Tonproben geglüht wurden, wurde die gekalkte Probe um 100.9 mg leichter, die ungekalkte um 95.9 mg, also um 5.4 mg weniger. Die gekalkte Probe wog also im geglühten Zustande 19.8 mg mehr als die ungekalkte. Dies steht nach MATTSON auch in Einklang mit seiner Annahme. Wenn nämlich beide Ionen des $Ca(OH)_2$ adsorbiert worden sind, entfernt sich aus der gekalkten Probe ausser derjenigen Menge flüchtiger Stoffe, die auch aus der ungekalkten Probe entweicht, auch noch diejenige Menge Wasser, die frei wird, wenn 0.65 Milliäqu. $Ca(OH)_2$ in CaO übergehen, d. h. 5.8 mg. Wenn dagegen die OH'-Ionen nicht adsorbiert worden sind, sondern die zwischen Kalk und Ton stattfindende Reaktion als Neutralisationsphänomen aufzufassen wäre, dann müsste die in dem ungekalkten Ton enthaltene freie Säure beim Glühen in ihr Anhydrid übergehen, sodass die ungekalkte Probe 0.65 Milliäqu. oder 5.8 mg Wasser mehr verlöre als die gekalkte.

Obgleich dieser Versuch MATTSONs Auffassung von der Adsorption der OH'-Ionen auf der Oberfläche der negativen Kolloide zu stützen scheint, beweist er sie doch jedenfalls nicht. Es ist nämlich durchaus nicht gesagt, dass der gekalkte und der ungekalkte Ton, bei 108° getrocknet, gerade gleich viel Wasser enthalten. Zu ganz derselben Folgerung wie bei der Annahme, dass auch OH'-Ionen adsorbiert werden, kommt man auch bei derjenigen, dass jedes $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion, das auf der Oberfläche eines Tonteilchens adsorbiert wird und von dort die äquivalente Menge $H^{\cdot}$-Ionen freimacht, zwei Wassermoleküle so stark festhält, dass sie bei 108° nicht entweichen. Es ist wohl möglich, dass sich unter diesen Wassermolekülen auch solche befinden, die gerade aus der Verbindung von OH'-Ionen der Base und $H^{\cdot}$-Ionen der Adsorptionssphäre entstanden sind, aber es ist m. E. nicht angängig, ein derartiges Phänomen als Adsorption von OH'-Ionen zu bezeichnen.

Die neutralisierende Wirkung des Bodens auf Basen hört noch nicht auf, wenn der Boden neutral geworden ist (wenn man unter neutralem Boden solchen Boden versteht, dessen wässrige Aufschlämmung einen pH von etwa 7 aufweist). Der Boden enthält nämlich reichliche Mengen solcher Azidoide, die so schwach sind, dass ihre $H^{\cdot}$-Ionen erst dann in die Lösung zu treten vermögen, wenn

sich deren pH über 7 erhöht hat. Solange der pH der Aufschlämmung unter 10 bleibt, kann man sagen, dass praktisch die ganze zugesetzte Basemenge zur Neutralisation der Bodenazidoide verbraucht worden ist, abgesehen von der kleinen Menge OH′-Ionen, die sich im Umtausch gegen andere Anionen aus der Lösung entfernt haben. Erst bei einem pH oberhalb von 10 enthält der Bodenauszug einen titrierbaren Baseüberschuss. Bei HISSINKs Verfahren zur Bestimmung des Sättigungzustandes des Bodens (HISSINK 1922) wird die Grösse T—S (vergl. S. 14) gerade dadurch ermittelt, dass der Boden mit verschieden grossen Basemengen ($Ba[OH]_2$) behandelt und durch Titrieren bestimmt wird, wieviel Base in jedem Falle in der Lösung übrig geblieben ist. Mittels graphischer Extrapolation kann man aus den Titrationswerten erfahren, wieviel Base der Boden dann absorbieren würde, wenn die Endkonzentration der Base so klein ist, dass man sie durch Titrieren gerade eben nicht mehr bestimmen kann, aber doch so gross, dass der pH der Lösung über 10 beträgt. Der Umstand, dass nach HISSINK auch in neutralen Böden der Sättigungsgrad (= V) oft kleiner als 50 ist, was dasselbe bedeutet wie, dass über die Hälfte der Bodensäuren sich im freien Zustande befinden, rührt gerade daher, dass bei Anwendung seines Verfahrens zu den Säuren auch sehr schwache Azidoide gerechnet werden, sogar solche, deren Anwesenheit die Azidität des Bodens gar nicht beeinflusst.

Wieviel Base der Boden zu neutralisieren vermag, hängt nach der Azidoidtheorie ausser von der Grösse des Baseüberschusses (oder also von dem schliesslichen pH der Aufschlämmung) und von der Art der Base auch von dem Elektrolytgehalt der Aufschlämmung ab. Je grösser diese ist, umso mehr Bodenazidoide werden bei Anwendung eines gewissen Baseüberschusses neutralisiert. Ein grösserer Elektrolytgehalt wirkt auch dahin, dass die Mobilisierung der H˙-Ionen aus dem Boden in die Lösung rascher erfolgt. Diesen Umstand machen sich HARDY und LEWIS (1929) bei der Bestimmung des »Kalkbedarfs» des Bodens insofern zunutze, als sie Boden in einer $CaCl_2$-Lösung aufschlämmen und nach und nach kleine Basemengen zusetzen, bis der pH der Aufschlämmung, der nach jedem Kalkzusatz elektrometrisch gemessen wird, auf 7 gestiegen ist. — Eine ähnliche Methode hat auch REMESOW (1929 a) vorgeschlagen.

c. Der Einfluss von Salzen.

Darüber hinaus, was wir schon früher über den Einfluss von Salzzusätzen auf die Bodenaufschlämmungen angeführt haben, möge noch Folgendes erwähnt werden:

Da ein Salzzusatz zu einer Bodenaufschlämmung einen Übergang von H˙-Ionen aus den festen Bestandteilen des Bodens in die Lösung hervorruft, wirkt er also auf diese festen Bestandteile mehr oder weniger neutralisierend. Die Grösse dieser neutralisierenden Wirkung hängt, ausser von dem gegenseitigen Verhältnis zwischen Boden- und Lösungsmenge sowie von der Azidität des Bodens, in der Hauptsache von der Art und der Konzentration des Salzes ab. Sie ist umso grösser, je grösser die Konzentration des Salzes, je besser »adsorbierbar» sein Kation und vor allem, je schwächer die zugehörige Säure ist. Wenn es sich um das Salz einer starken Säure, z. B. $CaCl_2$, handelt, wird die Azidität der Bodenteilchen nicht viel geringer, weil nicht viele H˙-Ionen aus dem Boden in die Lösung zu kommen brauchen, ehe die [H˙] der Lösung schon eine ihrer [Ca˙˙] und der Azidität des Bodens entsprechende Höhe erreicht hat; dagegen wirkt z. B. die Behandlung mit Ca-Azetat viel stärker neutralisierend auf den Boden, da, weil sich der grösste Teil der in Lösung gekommenen H˙-Ionen mit den Azetationen zu Essigsäuremolekülen verbindet, sich mehr H˙-Ionen aus dem Boden entfernen müssen, ehe in der Lösung die [H˙] erreicht wird, welche das Gleichgewicht voraussetzt.

Da der Einfluss der Salze schwacher Säuren weiter unten, bei Besprechung der »hydrolytischen Azidität» des Bodens, einer eingehenden Erörterung unterzogen wird, beschränken wir uns hier darauf, nur den Einfluss von den sog. Neutralsalzen, d. h. von Salzen starker Säuren, zu behandeln.

Die Säurewasserstoffmenge, die unter dem Einfluss des Salzzusatzes aus dem Boden in die Lösung wandert, kann man feststellen durch Titrieren dieser Lösung mit Base. Bei Gebrauch von Neutralsalzen ist die titrimetrische Azidität der Lösung bei Moorböden im allg. sehr klein und daher die Abnahme der Azidität der festen Bodenbestandteile äusserst gering, selbst wenn die [H˙] der Lösung gross sein sollte. Bei Mineralböden reagieren diejenigen H˙-Ionen, die unter dem Einfluss des Neutralsalzzusatzes in die Lösung kommen, dort sekundär mit Al-Hydroxyd und möglicherweise auch mit andern Al-Verbindungen, und die Folge davon ist, dass an die Stelle der so aus der Lösung entfernten H˙-Ionen neue aus den Bodenazidoiden ausgetauscht werden, sodass die Neutralisierung der festen Bodenbestandteile weiter fortgesetzt werden kann.

Wenn der Boden mit Salzlösung ausgewaschen wird, dann entfernen sich aus dem Boden von Waschung zu Waschung immer weniger H˙-Ionen, weil die Azidität mit fortschreitendem Auswaschen immer mehr abnimmt. Je weiter das Auswaschen fortgesetzt wird, umso weniger verändert sich die Zusammensetzung

der Salzlösung — also u. a. ihr pH — unter dem Einfluss des Bodens, bis sie sich schliesslich gar nicht mehr verändert. Nach der Azidoidtheorie ist der Boden alsdann in dem Masse neutralisiert worden, dass zwischen den Kationenaktivitäten in der Lösung und in den Adsorptionssphären der Bodenteilchen folgendes Verhältnis herrscht:

$$\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \frac{[R]_1^{\frac{1}{n}}}{[R]_2^{\frac{1}{n}}},$$

worin R das Kation des benutzten Salzes bedeutet und n dessen Wertigkeit. Demnach hängt die Endazidität des Bodens, d. h. $[H^{\cdot}]_1$, nicht ausschliesslich von der Beschaffenheit des benutzten Salzes ab, sondern auch und sogar hauptsächlich von der Konzentration der Salzlösung, also von $[R^{\cdot}]_2$, und von ihrer Reaktion, d. h. von $[H^{\cdot}]_2$. Das Auswaschen mit einer neutralen Salzlösung macht den Boden alkalisch, sofern nämlich unter alkalischem Boden solch Boden verstanden wird, der, in Wasser aufgeschlämmt, demselben die alkalische Reaktion verleiht. Wenn ein derartiger Boden mit Wasser ausgewaschen wird, nimmt seine Alkaleszenz ab, d. h. $[H^{\cdot}]_1$ wächst auf Kosten von $[R]_1$. Wie weit man in dieser Beziehung durch Auswaschen mit Wasser gelangen kann, hängt von dem pH des Waschwassers ab.

Aarnio (1927) hat den »Einfluss der adsorbierten Ionen auf die Reaktion des Bodens» in folgender Weise untersucht: Er wusch Boden — zu den Versuchen wurden Ton und Sphagnumtorf benutzt — mit Li-, Na-, K-, Rb-, Mg-, Ca- und Ba-Chloridlösungen, bis der Boden mit dem betreffenden Kation gesättigt war, sowie danach mit Wasser, bis sich in dem Filtrat kein Cl′ mehr nachweisen liess, und mass alsdann den pH der Aufschlämmungen, die erhalten wurden durch Behandlung von je 5 g ausgewaschenen Bodens mit 50 ccm Wasser bezw. HCl-Lösungen verschiedener, teilweise ganz homöopathischer Konzentrationen. Da keine Angabe über den pH der Salzlösungen und des Wassers vorhanden ist, und zumal da der Einfluss des Auswaschens mit Wasser auf die Azidität des Bodens nicht berücksichtigt worden ist, kann man nicht mit Sicherheit sagen, inwieweit die Unterschiede in den gefundenen pH-Werten tatsächlich von den Kationen des zum Auswaschen benutzten Salzes herrühren.

Gedroiz (1926, S. 139—142) bestimmt »die Ungesättigtkeit des Bodens mit Basen» in der Weise, dass er den Boden mit 1-normaler, Lackmuspapier und Methylorange gegenüber neutraler $BaCl_2$-Lösung auswäscht, »bis die abfiltrierende Flüssigkeit ganz neutral ist», wonach das ganze erhaltene Filtrat mit Base titriert wird,

mit Methylorange als Indikator. — Über dies Verfahren ist zu sagen, dass man dadurch offenbar bestimmen kann, wieviel $Ba(OH)_2$ man dem Boden zusetzen müsste, damit seine Azidität in dem Masse abnähme, dass der Boden den pH einer $BaCl_2$-Lösung, wie sie zum Auswaschen benutzt wurde, nicht verändert, oder dass der »pH des Bodens», gemessen in 1-norm. $[Ba^{\cdot\cdot}]$, ebenso gross ist wie der pH der zum Auswaschen benutzten $BaCl_2$-Lösung. Es ist klar, dass die durch dies Verfahren ermittelten Werte der Ungesättigtheit viel kleiner sind als die nach HISSINKS Verfahren erhaltenen, da das Verhältnis $\frac{[H^{\cdot}]_2}{[Ba^{\cdot\cdot}]_2}$ bei Gleichgewicht im ersteren Falle viel grösser ist als im letzteren.

Auch bei dem Verfahren von DAIKUHARA zur Bestimmung der sog. Totalbodenazidität wird Neutralsalzlösung zur Mobilisierung der $H^{\cdot}$-Ionen der Bodenazidoide benutzt. DAIKUHARA (1914) hat beobachtet, dass die Menge titrierbarer Säure, die man zum Übergang in die Lösung bringt, wenn man Boden mit 1-norm. KCl-Lösung auswäscht, durchschnittlich 1.75 mal so gross ist wie diejenige, die man zur Lösung bringt, wenn man den Boden eine Stunde lang mit der 2.5-fachen Menge dieser KCl-Lösung ausschüttelt, sodass man auf Grund einer solchen einmaligen Behandlung die »Totalazidität» des Bodens berechnen kann, d. h. die Basemenge, die dem Boden zugesetzt werden muss, damit seine Austauschazidität (*sensu* KAPPEN) verschwindet. Das DAIKUHARA'sche Verfahren ist zumal in Deutschland zur Bestimmung des Kalkungsbedarfes viel angewendet worden. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt (s. z. B. CHRISTENSEN u. TOVBORG JENSEN 1926), dass der obenerwähnte Koeffizient bei den verschiedenen Böden beträchtlich schwankt und bei Moorböden im allg. viel grösser ist als 1.75.

Die Zahlen, die die »Austauschazidität» des Bodens angeben, werden ausser zur Berechnung des Kalkungsbedarfs, also des S ä u r e g e h a l t e s des Bodens, auch zur Angabe der I n t e n s i t ä t der Bodenazidität benutzt, also zu demselben Zweck wie der sog. »pH des Bodens». Wie früher erwähnt, kann man nach NIKLAS und HOCK (1925) aus der zur Neutralisierung eines Auszuges von Mineralböden mit KCl-Lösung erforderlichen Basemenge ungefähr den pH dieses Auszuges berechnen, da sie beide von der $AlCl_3$-Konzentration des Auszuges abhängen. Da, wo keine Möglichkeit zur direkten Messung des »pH des Bodens» vorhanden ist, bietet die Bestimmung der »Austauschazidität» entschieden einen Ausweg, auf dem man mit ganz einfachen Hilfsmitteln wenigstens einen ungefähren Begriff von der Azidität des Bodens erhalten kann.

Im Lichte der Azidoidtheorie kann man aus den die »Austauschazidität» angebenden Zahlen Folgendes ableiten:

Wenn bei der Behandlung von 100 g Boden mit 250 ccm 1-norm. KCl-Lösung aus dem Boden in die Lösung soviel Säurewasserstoff ausgetauscht wird, dass zur Neutralisierung von 125 ccm Auszug y_1 ccm 0,1-n. Base verbraucht werden, haben sich also aus 100 g Boden 0.2 y_1 Milliäqu. $H^{\cdot}$-Ionen entfernt oder die Menge der freien Azidoide ist um soviel kleiner geworden. Die Azidität des Bodens hat sich jedoch stärker vermindert, als sie sich beim Zusatz von 0.2 y_1 Milliäqu. KOH auf 100 g Boden vermindern würde; denn es sind $K^{\cdot}$-Ionen ausser gegen $H^{\cdot}$-Ionen auch gegen alle andern Kationen, zumal $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen, in den Boden eingetauscht worden, was geeignet ist, die Aktivität der Azidoidanionen zu vergrössern, also die Azidität der Bodenteilchen zu vermindern. Aus der Grösse von y_1 kann man, wie gesagt, die aus dem Boden entfernte Säurewasserstoffmenge und (bei Mineralböden) auch annähernd den pH des Auszuges berechnen; aber um wieviel die Bodenazidität dadurch vermindert wird, dass ein Teil der $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen durch $K^{\cdot}$-Ionen ersetzt wird, bleibt unbekannt.

Wenn $CaCl_2$ an Stelle von KCl verwendet wird, so tritt dieser Nachteil nicht nennenswert in Erscheinung, sondern man kann aus der Grösse der die »Austauschazidität» angebenden Zahl (y_1) schliessen, dass sich, wenn auf 100 g Boden 0.2 y_1 Milliäqu. CaO (= 10 y_1 mg $CaCO_3$) zugesetzt werden, die Azidität des Bodens in dem Masse vermindert, dass sein pH, gemessen in 1-norm. [$Ca^{\cdot\cdot}$], ebenso gross ist wie der pH einer 0.0008 y_1-norm. $AlCl_3$-Lösung, die gleichzeitig $CaCl_2$ gegenüber 1-normal ist. Da die Berechnung des pH aus y_1 jedoch oft mehr oder weniger fehlerhafte Resultate liefert (s. z. B. Tab. XXV), und da man wegen der verschiedenen Pufferkraft der einzelnen Böden nicht genau sagen kann, um wieviel ein so und so grosser CaO-Zusatz den »pH des Bodens» steigert, und da ferner die Reduktion des in 1-norm. [$Ca^{\cdot\cdot}$] gemessenen pH auf denjenigen der [$Ca^{\cdot\cdot}$] des wässrigen Bodenauszuges entsprechenden auch mit ziemlichen Fehlern behaftet ist, kann man den »pH des Bodens» aus den die »Austauschazidität» des Bodens angebenden Zahlen mit allzu grosser Genauigkeit selbst in dem Falle nicht berechnen, dass bei Bestimmung der Austauschazidität $CaCl_2$ und nicht KCl benutzt worden ist.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, empfehlen einige Forscher auch bei der elektrometrischen Bestimmung der Bodenazidität anstatt oder neben wässrigen Aufschlämmungen solche in KCl-Lösungen zu verwenden, weil man bemerkt hat, dass die pH-Werte der letzte-

ren in vielen Fällen eine richtigere Vorstellung darüber geben, wie sich der Boden hinsichtlich seiner Reaktion für Pflanzen eignet. Dass sich die Sache so verhält, beruht offenbar darauf, dass die pH-Werte der Aufschlämmungen in Salzlösungen eine richtigere Vorstellung von der Azidität des Bodens geben als die pH-Werte der wässrigen Aufschlämmungen, weil der Elektrolytgehalt der letzteren beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist.

Aus dem Vorhergehenden erhellt jedoch auch, dass sich zu dem in Frage stehenden Zweck besser als eine 1-norm. KCl-Lösung eine $CaCl_2$-Lösung eignen würde, deren Konzentration möglichst klein, aber doch so gross wäre, dass daneben die Konzentration der aus dem Boden in Lösung gehenden Elektrolyte wenigstens in den meisten Fällen vernachlässigt werden könnte. Dazu dürfte eine 0.01-norm. Lösung ausreichen. Besser ist es jedoch m. E., den pH in der wässrigen Aufschlämmung zu bestimmen und deren Elektrolytgehalt zu messen, weil dieser letzterwähnte eine Eigenschaft des Bodens darstellt, die es sich lohnt zu kennen.

6. Über den Unterschied zwischen den pH-Werten von Bodenaufschlämmungen und klaren Bodenauszügen im Lichte der Azidoidtheorie.

Mehrere Forscher, wie z. B. KAPPEN (1916), HUDIG und STURM (1919), SWANSON (1923), BIILMANN (1924), HAGER (1925 a), COMBER (1926), KAPPEN und BELING (1926), HISSINK und VAN DER SPEK (1926 a), CLARK und COLLINS (1927), RHEINWALD (1928), ARND und HOFFMANN (1928), haben beobachtet, dass man bei Benutzung einer trüben Bodenaufschlämmung zur Bestimmung des »pH des Bodens» Werte erhalten kann, die mehr oder weniger von denjenigen Werten abweichen, die man bei Anwendung eines klaren Auszuges erhält. Gewöhnlich steht die Reaktion des klaren Auszuges dem Neutralpunkt näher als diejenige des trüben. Es fehlt auch nicht an Mitteilungen über Fälle, wo der pH der Aufschlämmung und des klaren Auszuges der gleiche war. (S. z. B. CARLETON 1923, CHRISTENSEN und TOVBORG JENSEN 1924, PIERRE 1925). Die Ursache für die Verschiedenheit des pH liegt offenbar wenigstens teilweise in der schwachen Pufferkraft der klaren Bodenauszüge, welche bewirkt, dass die Kohlensäure der Luft, aus dem Glase gelöstes Alkali oder andere Verunreinigungen ihren pH bedeutend verändern können. Wenn man sich zum Klären der Aufschlämmung der Filtration bedient, so beruht der Unterschied zwischen den pH-Werten von Filtrat und

Aufschlämmung zum beträchtlichen Teil auf der neutralisierenden Wirkung des Filtrierpapiers (vgl. z. B. NEHRING 1927). Aber die Tatsache, dass auch in denjenigen Fällen, wo man die obenerwähnten Fehlerquellen möglichst genau zu vermeiden sucht, der pH des klaren Auszuges um mehrere Zehntel von dem pH der Suspension abweichen kann, beweist, dass der pH der Bodenaufschlämmung nicht immer derselbe ist wie der pH der darin befindlichen eigentlichen Lösung.

Die Versuche, die ich zur Erforschung dieser Frage angestellt habe, sind ganz zufälliger Natur. Sie entsprangen daraus, dass einige pH-Bestimmungen Resultate lieferten, die in offenbarem Widerspruch zu der elektrischen Leitfähigkeit der betreffenden Aufschlämmungen zu stehen schienen. Zur Aufklärung dieses Widerspruchs bestimmte ich in einigen Versuchsreihen den pH auch in den Filtraten. Um den neutralisierenden Einfluss des Filtrierpapiers auszuschalten, wurden von dem Filtrat mehrere auf einander folgende Portionen (à 15—20 ccm) getrennt aufgefangen und von sämtlichen der pH bestimmt mit Ausnahme der ersten, die immer ohne weiteres fortgeschüttet wurde. Ausser der gewöhnlichen Aufschlämmung, die reichlich Bodenteilchen aller Grössen enthielt, wurden bei pH-Bestimmungen in einigen Fällen auch solche Suspensionen benutzt, aus denen man sich alle gröberen Partikel hatte absetzen lassen, die also nur schwach getrübt waren. Die Ergebnisse sind in Tab. XXVI dargestellt.

Bei Probe B 532 nahm ich die pH-Bestimmungen auch mittels der Wasserstoffelektrode vor und erhielt ganz übereinstimmende Resultate.

Obgleich man ja nicht sicher sein kann, dass der pH des letzten untersuchten Filtrats derselbe ist wie der pH der eigentlichen Lösung in der Aufschlämmung, beweisen die erhaltenen Resultate dennoch deutlich, dass der pH der Aufschlämmung bei den meisten zu den Versuchen genommenen Böden beträchtlich niedriger ist als der pH der darin befindlichen Lösung. Dass der Sachverhalt so sein muss, geht auch aus dem Vergleich des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit der einzelnen Aufschlämmungen unter einander hervor.

Aus Tab. XXVI ersieht man u. a., dass die elektrische Leitfähigkeit des aus dem mit Wasser ausgewaschenen Sphagnumtorfes B 532 erhaltenen wässrigen Auszuges 31×10^{-6} und der pH, gemessen so, dass die Elektrode in unmittelbarer Berührung mit den Bodenteilchen stand, 3.86 betrug. Die elektrische Leitfähigkeit (bei 18°C) einer HCl-Lösung, deren pH 3.86 ist, beträgt 53×10^{-6}, und die allein auf den Anteil der darin befindlichen $H^{\cdot}$-Ionen entfallende elektrische

Tabelle XXVI.

Unterschied zwischen den pH-Werten der Aufschlämmung und des Filtrates.

Probe N:o	Boden g/100 ccm	Aufschlämmungs-flüssigkeit	$\varkappa_{18} \times 10^6$	pH im Filtrat N:o			pH in der	
				2	3	4	nahezu geklärten Suspension	gewöhnlichen Aufschlämmung
T 8	20	H_2O	72	5.68	5.63	5.59	5.64	5.61
	20	0.01-n. $CaCl_2$	1 090	4.96	4.94	4.94	4.97	4.97
	20	0.1 »	8 800	4.63	4.63	4.63	4.67	4.67
A 994, mit HCl ausge-	10	H_2O	43	4.24	4.18	4.17	4.07	3.96
waschen	20	»	58	4.16	4.01	3.99	3.85	3.78
	10	0.1-n. $CaCl_2$	9 040	2.94	2.94	2.94	2.94	2.92
A 1153	2.5	H_2O	56	6.78—6.51	6.55—6.44			5.95
	5	»	102	6.38	6.29			5.82
	10	»	147	6.06	6.01			5.74
	10	0.003-n. $CaCl_2$	445	6.01—5.95	5.92—5.87			5.42
	10	0.01 »		5.80	5.80			5.22
	10	0.03 »		5.60	5.47			5.02
	10	0.1 »		5.25	5.14			4.81
A 1468, mit $CaCl_2$ aus-	5	H_2O	19	6.78	6.76	6.76		6.20
gewaschen	10	»	30	6.76	6.78	6.76		6.20
	20	»	42	6.79	6.72			6.20
	20	0.01-n. $CaCl_2$		6.12	6.16	6.26		5.42
	20	0.1 »		5.88	5.86	5.83		5.03
A 646	10	H_2O+verschiedene	321	6.18				5.23
(s. Tab. XXX)	10	Mengen $Ca(OH)_2$	350	6.26				5.51
	5		243	6.24	6.26			5.89
	10	H_2O+verschiedene		5.30	5.24			4.69
	10	Mengen $Ca(OH)_2$ u.		5.06	5.06		4.88	4.84
	5	$CaCl_2$		5.38	5.38		5.12	5.06
A 814	10	H_2O+verschiedene	157	5.96	5.90		5.40	5.23
(s. Tab. XXX)	10	Mengen $Ca(OH)_2$	184	6.09	6.08		5.75	5.60
	5		110	6.34	6.31	6.33	6.00	5.75
	5	H_2O+verschiedene		5.24	5.26		4.51	4.44
	5	Mengen $Ca(OH)_2$ u.		5.29	5.35		4.72	4.70
	2.5	$CaCl_2$		5.31	5.35	5.42	4.89	4.83
A 1094	10	H_2O+verschiedene	767	5.32	5.22			4.80
(s. Tab. XXX)	9.4	Mengen $Ca(OH)_2$	737	5.53	5.49			5.19
	5		899	6.01	6.01	6.01		5.60
	10	H_2O+verschiedene		5.24	5.18	5.10	4.38	4.38
	8	Mengen $Ca(OH)_2$ u.		5.30	5.30	5.23	4.56	4.56
	5	$CaCl_2$		5.36	5.36	5.35	4.83	4.83

Probe N:o	Boden g/100 ccm	Aufschlämmungs-flüssigkeit	$\varkappa_{18} \times 10^6$	pH im Filtrat N:o 2	3	4	pH in der nahezu geklärten Suspension	pH in der gewöhnlichen Aufschlämmung
B 532	2.5	H_2O	51	4.85—4.36				3.83
	5	»	97	4.59—4.00				3.67
	10	»	218	4.02—3.88				3.53
	5	0.003-n. $CaCl_2$	483	3.68—3.45				3.12
	1	0.01 »	1 180					3.08
	5	0.01 »	1 340		3.18			2.92
	5	0.03 »			2.90			2.77
	5	0.1 »			2.71			2.61
B 532, mit H_2O ausgewaschen	5	H_2O	31	5.74	5.59	5.58	4.23	4.22–4.13[1]

Leitfähigkeit $= 44 \times 10^{-6}$. Der pH einer Säurelösung, deren $H^{\cdot}$-Ionen schon für sich allein eine solche elektrische Leitfähigkeit wie bei der fraglichen Bodenaufschlämmung, nämlich 31×10^{-6}, zustande bringen, beträgt 4.00, und der pH einer HCl-Lösung mit derselben elektrischen Leitfähigkeit = 4.09. Es ist also offenbar, dass der pH der eigentlichen bei der in Frage stehenden Aufschlämmung enthaltenen Lösung nicht unter 4.09 betragen kann, obgleich es anderseits auch nicht gesagt ist, dass er so hoch liegt wie der pH des vierten Filtrates, nämlich bei 5.58.

Zweites Beispiel: Als verschiedene Mengen, 2.5, 5 und 10 g desselben Torfes (B 532) ungewaschen mit 100 ccm Wasser vermischt und die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit und des pH der erhaltenen Suspensionen in üblicher Weise vorgenommen wurden, erhielt man die in untenstehender Tabelle dargestellten Resultate:

g Boden pro 100 ccm Wasser	pH	Elektrische Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$	Anteil der dem gemessenen pH entsprechenden $[H^{\cdot}]$ an der elektr. Leitfähigkeit	Anteil der übrigen Kationen sowie der Anionen daran
2.5	3.83	51×10^{-6}	47×10^{-6}	4×10^{-6}
5	3.67	97 — » —	67 — » —	30 — » —
10	3.53	218 — » —	92 — » —	126 — » —

In der vierten Kolumne der Tabelle ist ausgedrückt, eine wie grosse elektrische Leitfähigkeit schon allein die $H^{\cdot}$-Ionen in einer

[1]) Wenn die Elektrode in den Bodenbrei geschoben wurde, erhielt man als pH-Wert 3.86.

Säurelösung darstellen. deren pH derselbe ist wie derjenige der in Frage stehenden Suspension. Wenn diese von der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit (dritte Kolumne) abgezogen wird, erhält man als Rest die in der fünften Kolumne befindlichen Zahlen, nach denen aus 10 g Boden über viermal soviel Salze in Lösung gehen würden als aus 5 g, und aus diesen wiederum ganze 7.5 mal soviel wie aus 2.5 g, was unmöglich ist. Ähnliche Ergebnisse bekam man auch in einigen andern Fällen.

Auch diese Resultate beweisen, dass der pH einer Bodensuspension und der pH der darin befindlichen Lösung selbst zwei ganz verschiedene Sachen sein können.

Wie ist dies Phänomen zu erklären?

Nach COMBER (1926) beruht die Erscheinung, dass man verschiedene pH-Werte erhalten kann, je nachdem, ob sich die Bodenteilchen bei Vornahme der Messung haben zu Boden setzen dürfen, oder ob sie suspendiert sind, darauf, dass sich in dem Wasser zwischen den zu Boden gesunkenen Teilchen einige Ionen ansammeln, die nicht durch die von den Bodenkolloiden gebildete »Membran» hindurch in die oberhalb befindliche klare Lösung diffundieren können. Wenn diese »nondiffusible ions» negativ sind, bewirken sie, dass die Konzentration der Kationen, darunter $H^{\cdot}$-Ionen, grösser sein wird »in the pore space liquid» als »in the supernatant liquid».

KAPPEN und BELING (1926) erklären das in Frage stehende Phänomen in folgender Weise:

»In den sauren Böden, in denen also ein mehr oder minder starker Abbau der zeolithischen Silikate durch Basenentzug vor sich gegangen ist, tritt bei Einwirkung von Neutralsalzlösungen Aluminiumaustausch ein, der infolge Hydrolyse der Aluminiumsalze zur Bildung frei beweglicher Wasserstoffionen führt, und diese lassen sich durch Auswaschen restlos entfernen. Indessen finden sich in den feinsten Bodenteilchen, an deren Oberfläche sich der Abbau zunächst betätigt hat, noch von Haus aus Wasserstoffionen, sei es in Form von Kieselsäuren oder Aluminiumkieselsäuren bezw. von sauren Salzen derselben, die vermöge ihrer Schwerlöslichkeit relativ fest haften und also vor Auswaschen geschützt sind. Wohl aber vermögen diese feinsten Teilchen in Aufschlämmungen nun noch bei der Messung mit einer Chinhydronlösung zu reagieren, und diese Einwirkung der Chinhydronlösung ist so zu denken, dass durch bevorzugte Adsorption von OH-ionen aus ihr die Bindung der festen Wasserstoffionen in den Bodenteilchen gelockert wird, wobei diese an die Oberfläche gedrängt werden und nun ihre Ladung nach aussen hin betätigen können. Für diesen Vorgang ist es dann erklärlich, dass er sowohl in wässeriger Aufschlämmung als auch in solcher mit Neutralsalzlösung erfolgt, nur wird natürlich in der letzteren die OH-ionenadsorption bei gleichzeitiger Anwesenheit entsprechender Kationen unter Umständen wesentlich leichter vonstatten gehen als in Wasser.»

Da Kappen und Beling in dieser Erklärung von den $H^{\cdot}$-Ionen schwerlöslicher Säuren sprechen, scheint es so, als ob ihre Auffassung einigermassen mit der Azidoidtheorie verwandt wäre, aber aus ihrer Ausdrucksweise geht nicht hervor, was sie eigentlich meinen.

Nach der Azidoidtheorie dürfte wohl das in Frage stehende Phänomen davon herrühren, dass die $[H^{\cdot}]$ eines Boden-Wasser-Gemisches nicht überall gleich gross, sondern grösser in der Nähe der Bodenteilchen als in der übrigen Lösung ist. Wenn bei der pH-Bestimmung solche Azidoidteilchen dem Pt-Blech so nahe kommen, dass ein Teil der Oberfläche dieses Bleches in diese saurere Lösung zu liegen kommt, muss das natürlich bewirken, dass man einen niedrigeren Wert von pH erzielt, als man erhalten haben würde, wenn die Elektrode in ihrer Gesamtheit nur von der eigentlichen Lösung umgeben gewesen wäre.

Zur Beleuchtung dieser Frage stellte ich folgenden Versuch an: Ich bestimmte gleichsam gleichzeitig den pH zweier verschiedener Lösungen. Die eine Elektrode des zu untersuchenden Elementes war zweiteilig: der eine Teil befand sich in einer Lösung, deren pH 3.12 betrug, und der andere in einer Lösung mit einem pH von 4.62. Das Ergebnis war, dass der so erhaltene pH-Wert gerade zwischen diesen beiden Grenzwerten schwankte je nachdem, wie tief das Pt-Blech in jede der beiden Lösungen eintauchte. Wenn das eine Blech sich vollständig in der letzteren Lösung befand, aber das andere die Lösung mit dem pH 3.12 nur eben berührte, so entsprach die Spannung des Elementes nahezu dem pH-Wert 4.62 und umgekehrt. Hieraus können wir also schliessen, dass man bei Bestimmung des »pH des Bodens» einen umso niedrigeren Wert erhält, ein je grösserer Teil der Elektrodenoberfläche in die Adsorptionssphären der Bodenazidoide zu liegen kommt, und je näher die Elektrode an die Azidoidteilchen herankommt. In einigen Fällen wurde ein niedrigerer pH-Wert erhalten, wenn die Elektrode in den Bodenbrei hineingeschoben wurde, als wenn sie nur in die darüber befindliche verdünntere Suspension hineinreichte.

Diese Tatsache erklärt m. E. auch die unerwartet niedrigen pH-Werte, welche Tuorila (1926) erhalten hat beim Messen der Azidität von Moorböden mittels Trénels Azidimeter. Er benutzte nämlich für seine Messungen dicke Bodenbreie. Wenn man die Azidität auf diese Weise bestimmt, erhält man aus zwei Gründen niedrigere pH-Werte, als wenn man ein verdünnteres Mischungsverhältnis benutzt hätte. Erstens wird die Elektrolytenkonzentration grösser sein, und zweitens wird sich — sofern die oben dargestellte Auffassung stichhaltig ist — ein grösserer Teil der Elektrodenoberfläche in der die Azidoidteilchen des Bodens umgebenden saureren Lösung befinden.

Ich habe jedoch Fälle beobachtet, in welchen der pH des Filtrates und der Suspension der gleiche war, und in der Literatur sind, wie erwähnt, auch eine Anzahl Beispiele von derartigen Fällen angeführt. Mein Material ist jedoch so klein, dass man auf Grund davon noch nicht schliessen darf, in welchen Fällen die pH-Werte des Filtrates und der Suspension von einander abweichen. Wenn die von mir vorgebrachte Erklärung stichhaltig ist, dann wäre zu erwarten, dass das in Rede stehende Phänomen deutlicher in solchen Fällen hervortreten müsste, wo die an $H^{\cdot}$-Ionen reiche »Adsorptionssphäre» um die Bodenteilchen herum möglichst dick und dicht ist. Die Dichte dieser Adsorptionssphäre (hinsichtlich der $H^{\cdot}$-Ionen) hängt nach der Azidoidtheorie von der Stärke der stärksten frei vorhandenen Azidoide ab, d. h. von der Azidität des Bodens, und ihre Dicke wiederum wenigstens z. T. von der Gesamtelektrolytenkonzentration der Lösung. Ferner ist anzunehmen, dass es von der Oberflächengestalt und Plastizität der Azidoidteilchen abhängt, wie nahe der Kontakt zwischen ihnen und der Elektrode werden kann. Es ist also zu erwarten, dass besonders gerade die allersauersten Niederungs- und Hochmoortorfe, zumal wenn sie elektrolytenarm sind, beträchtlich niedrigere pH-Werte geben, wenn die Elektrode beim Messen in den dicken Bodenbrei geschoben ist, als wenn man nur eine trübe Aufschlämmung, geschweige denn einen klaren Auszug verwendet.

Wenn die oben dargestellte Erklärung stichhaltig [1]) ist, so ist derjenige $[H^{\cdot}]$-Wert, den man erhält, wenn zur Messung eine Bodenaufschlämmung benutzt wird, grösser als die $[H^{\cdot}]$ der eigentlichen Lösung aber kleiner als die $[H^{\cdot}]$ in den Adsorptionssphären. Er ist, um die in der vorhergehenden Darstellung angewandte Ausdrucksweise zu gebrauchen, grösser als $[H^{\cdot}]_2$, aber kleiner als $[H^{\cdot}]_1$. Je enger der gegenseitige Kontakt zwischen Elektrode und Bodenteilchen bei Ausführung der Messung wird, umso näher kommt der erhaltene $[H^{\cdot}]$-Wert der $[H^{\cdot}]_1$. Es steht zu erwarten, dass bei Benutzung eines dicken Bodenbreis zu pH-Bestimmungen, wo die Elektrode unwillkürlich in sehr nahe Berührung mit den Bodenteilchen gelangt, Werte erhalten werden, die, abgesehen davon, dass sie (bei sauern Böden) niedriger sind, auch in den verschiedenen Jahreszeiten und verschie-

[1]) Besonders kräftig wird diese Auffassung unterstützt durch die ganz kürzlich veröffentlichten Resultate Wiegners (1929), die beweisen, dass die elektrometrisch und inversometrisch bestimmte $[H^{\cdot}]$ einer Dispersion immer grösser oder kleiner ist als die $[H^{\cdot}]$ des Dispersionsmittels je nachdem, ob die dispergierten Teilchen in den Ionenschwärmen überwiegend $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen enthalten, und dass dieser Unterschied innerhalb eines grösseren Bereiches von Teilchenzahlen proportional ist der Zahl der zugesetzten Teilchen.

denen Jahren kleineren Schwankungen unterliegen als die Werte, die man bei Benutzung verdünnter Suspensionen oder klarer Auszüge erhält, danach zu schliessen, dass die in der zuletzt erwähnten Art bestimmten pH-Werte im allg. grösseren Schwankungen unterworfen sind als die daraus berechneten pH_0-Werte, welche die Azidität des Bodens besser als die ersteren veranschaulichen (vergl. S. 90).

Die Tatsache, dass der pH der Aufschlämmung beträchtlich von dem pH der Lösung abweichen kann, zwingt uns dazu, unsere Hypothese von der Verteilung der Kationen zwischen Lösung und Adsorptionssphäre einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Es kann nämlich unberechtigt erscheinen, dass man aus den von Aufschlämmungen herrührenden pH-Werten Schlussfolgerungen zieht hinsichtlich des pH des Dispersionsmittels selbst, wie wir es getan haben, als wir annahmen, dass unsere Hypothese durch unsere Versuchsresultate gestützt würde. Wenn man Berücksichtigt, dass ein Salzzusatz, der die $[H^{\cdot}]$ der Lösung vergrössert, gleichzeitig in den meisten Fällen die $[H^{\cdot}]$ in den Adsorptionssphären verkleinert, sollte man erwarten, dass die bei Benutzung einer Aufschlämmung erhaltenen pH-Werte sich unter dem Einfluss eines Salzzusatzes bedeutend weniger erniedrigten als die pH-Werte der Lösungen selbst.

Nach meiner Auffassung ist jedoch der in Rede stehende Umstand für unsere Hypothese nicht so gefährlich, wie es auf den ersten Blick scheint. Da die benutzten Aufschlämmungen im allg. ziemlich verdünnt waren, ist wohl nicht anzunehmen, dass sich ein sehr grosser Teil der Elektrodenoberfläche im zeitlichen Mittel innerhalb der Adsorptionssphären der Bodenteilchen befunden hat. Dass trotzdem die Anwesenheit jener festen Teilchen die gefundenen pH-Werte so stark beeinflusst hat, beweist wohl nur, dass $[H^{\cdot}]_1$ besonders viel grösser als $[H^{\cdot}]_2$ gewesen ist. Wenn nun $[H^{\cdot}]_2$ unter dem Einfluss eines Salzzusatzes wächst, so wird sich der grösste Teil der Elektrodenoberfläche in einer grösseren $[H^{\cdot}]$ als vorher befinden. Wenn sich $[H^{\cdot}]_1$ auch verkleinern würde, so ist doch der Betrag dieser Verkleinerung absolut sehr gering, sodass der ins Innere der Adsorptionssphären gelangende Teil der Elektrodenoberfläche auch fernerhin eine fast gleich grosse $[H^{\cdot}]$ geniessen kann wie vor dem Salzzusatz. Das Endresultat hiervon ist, dass die durch einen Salzzusatz verursachte Abnahme des pH beinahe ebenso gross ist, wenn man zur Messung eine Aufschlämmung als wenn man einen klaren Auszug dazu verwendet, aber das Resultatniveau ist ein anderes. In der Tat ist ja die bei unsern Versuchen beobachtete Erniedrigung des pH fast immer etwas kleiner als die theoretische gewesen. Wir nahmen

an, dass dies darauf beruhte, dass der Salzzusatz die $[H^{\cdot}]_1$ verkleinert. Offenbar ist daran z. T. auch der oben geschilderte Einfluss der Anwesenheit fester Teilchen auf die resultierenden pH-Werte Schuld.

7. Die Rolle der löslichen Säuren bei den Erscheinungen der Bodenazidität.

Nach der Azidoidtheorie beruht die Azidität des Bodens, wie schon mehrfach ausgesprochen wurde, auf den unlöslichen Säuren. Obgleich man mit Hilfe dieser Theorie die meisten allgemein bekannten Phänomene der Bodenazidität befriedigend zu erklären vermag, hat man doch Grund, die Frage einer näheren Prüfung zu unterziehen, ob die betreffenden Säuren wirklich absolut unlöslich sind, und, wenn das nicht der Fall ist, welche Rolle die in Lösung gelangenden Säuren bei den Phänomenen der Bodenazidität spielen.

Zunächst einige Worte über die Bedeutung, welche den im Boden entstehenden leichtlöslichen Säuren in der fraglichen Beziehung zukommt. Wie bekannt, entstehen im Boden mehrere leichtlösliche Säuren, sowohl anorganische (Kohlensäure, Salpetersäure und Schwefelsäure) wie organische (die niedrigsten Fettsäuren, Buttersäure, Oxalsäure etc.). Die Tatsache, dass der »pH des Bodens» nur selten und der pH des wässrigen Bodenauszuges noch seltener kleiner als 4 sind, ebenso wie der Umstand, dass auch die titrimetrische Azidität der wässrigen Auszüge im allg. sehr niedrig ist, meist kleiner als 10^{-4}-normal, beweisen, dass die Konzentration der leichtlöslichen — oder überhaupt löslichen — Säuren in der Bodenlösung meistens äusserst gering ist. Die Flüchtigkeit der Kohlensäure bewirkt, dass ihre Konzentration in der Bodenlösung nicht allzu gross werden kann, und aus ihrer Schwäche wiederum folgt, dass sie nur in weniger sauern Böden die $[H^{\cdot}]$ der Bodenlösung nennenswert zu vergrössern vermag. Eine reichlichere Anhäufung der einfachen organischen Säuren im Boden wird dadurch verhindert, dass diese Säuren manchen im Boden lebenden Mikroorganismen eine geeignete Kohlenstoffquelle bieten. Und selbst wenn sie sich längere Zeit im Boden halten könnten, so würde ihre Anwesenheit ebenso wenig wie die Bildung anderer löslicher Säuren im Boden die ausschlaggebende Bedeutung der unlöslichen (oder besser gesagt: ungelösten) Säuren für die Grösse des »pH des Bodens» im geringsten Masse herabsetzen: Wenn eine im Boden entstehende Säure so stark ist, dass sie sich in der Bodenlösung zu dissoziieren vermag, dann vergrössert sich nach der Azidoidtheorie auch die $[H^{\cdot}]_1$ und der »pH des Bodens» wird also auch danach durch die

Azidität des Bodens und den Elektrolytgehalt der Lösung bestimmt. Die im Boden entstehenden oder etwa zugesetzten leichtlöslichen Säuren beeinflussen den »pH des Bodens» also nur dadurch, dass sie neue und möglicherweise stärkere Azidoide freimachen, als vorher vorhanden waren, sowie dadurch, dass sie den Elektrolytgehalt der Lösung vergrössern. Erst dann, wenn die stärksten Bodenazidoide frei geworden sind oder der Boden »entbast» worden ist, kann er irgendeine starke lösliche Säure enthalten und der »pH des Bodens» von der Konzentration dieser Säure abhängen. Solche Böden sind indessen äusserst selten. Nur in dem zuletzt erwähnten Falle kann das Auswaschen des Bodens mit Wasser seine Azidität vermindern; in allen übrigen Fällen vergrössert es sie, was für seinen Teil auch beweist, dass die Azidität des Bodens nicht durch die leichtlöslichen Säuren bestimmt wird.

Was alsdann die Frage anbelangt, ob alle Bodenazidoide in Wasser absolut unlöslich sind, so muss man sie verneinend beantworten. Nach ODÉN (1919) sind von den Huminsäuren die quantitativ am meisten vorherrschenden zwar in Wasser sehr schwer löslich, aber doch keineswegs vollkommen unlöslich, und einige spärlicher vorkommende Huminsäuren, die sog. Fulvosäuren, geradezu leichtlöslich. Einige Anzeichen deuten dahin, dass das Verhältnis zwischen Stärke und Löslichkeit dieser Säuren ein solches ist, dass die leichtlöslichen von ihnen unter den stärksten Säuren zu finden sind. Als ich z. B. die Bodenprobe A 944 — einen Niederungsmoortorf — mit 0.05-norm. HCl wusch, war die abfiltrierende Lösung so lange farblos, als sich im Boden noch austauschfähiges Ca befand; aber als der Boden entbast war, wurde das Filtrat braun. Als der Boden danach zur Entfernung der HCl mit Wasser gewaschen wurde, war auch der wässrige Auszug gefärbt und enthielt eine beträchtliche Menge titrierbarer Säure, auch noch nachdem kein Cl′ mehr darin nachweisbar war (s. S. 49). Möglich ist, dass die titrierte Säure wenigstens teilweise kolloidal gelöst war. Das von sauern Moorböden abfiltrierende, mehr oder weniger braun gefärbte Wasser enthält nach ODÉN neben den echt löslichen auch kolloidal gelöste Huminsäuren.

Wenn nur die s t ä r k s t e n Azidoide eine nennenswerte Löslichkeit besitzen, wird die Bedeutung der löslichen Azidoide für die Phänomene der Bodenazidität in der Natur ganz gering, da diese stärksten Azidoide nur in exzeptionell sauern Böden frei vorkommen. Die schwächeren Azidoide wiederum sind, wenn sie auch nicht absolut unlöslich sein sollten, doch nach allem zu schliessen derart schwerlöslich, dass sie den »pH des Bodens» durch ihre L ö s l i c h k e i t nicht nennenswert beeinflussen. Im Gegenteil ist es viel wahrschein-

licher, dass ihre Löslichkeit und Dissoziierbarkeit von dem pH abhängig sind, der in der Bodenlösung infolge des Kationenumtausches entsteht.

Kurz gesagt: Solange der Boden noch nicht sehr weitgehend entbast ist, oder m. a. W.: solange seine Pufferkraft gegen Säuren noch einigermassen gross ist, braucht die Anwesenheit von mehr oder weniger löslichen Säuren keineswegs die ausschlaggebende Bedeutung der unlöslichen Azidoide für den »pH des Bodens» einzuschränken.

IV. Das Wesen der „hydrolytischen Azidität" des Bodens.

1. Die „hydrolytische Azidität" und der Kalkungsbedarf des Bodens.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, bezeichnet KAPPEN die Fähigkeit des Bodens schwache Säuren aus ihren Salzen frei zu machen, als »hydrolytische Azidität» des Bodens und misst deren Grösse, indem er die Essigsäuremenge titriert, welche 100 g Boden aus 250 ccm 1-norm. Na-Azetatlösung frei macht.

Zwischen der »hydrolytischen Azidität» und dem »Kalkbedarf» des Bodens besteht eine deutliche Gesetzmässigkeit insofern, dass je grösser die eine ist, umso grösser ist auch der andere. Die Versuche, den Betrag der »hydrolytischen Azidität» als Grundlage für die Berechnung des »Kalkbedarfs» des Bodens zu verwenden, sind jedoch bisher noch nicht geglückt. Dies beruht nach meiner Auffassung in der Hauptsache darauf, dass man sich über den Begriff »hydrolytische Azidität» selbst noch nicht im Klaren gewesen ist, was u. a. aus der von KAPPEN und BELING (1926, S. 20) ausgesprochenen Hoffnung hervorgeht, dass es gelingen würde, »durch Angabe eines möglichst allgemein gültigen Zahlenfaktors aus der hydrolytischen Aziditätszahl die nötige Kalkmenge zu berechnen». Das Suchen nach einem derartigen Zahlenfaktor ist nutzlos, denn aus der Natur der Sache folgt, dass es einen solchen nicht geben kann.

Wenn man die »hydrolytische Azidität» im Lichte der Azidoidtheorie betrachtet, findet man leicht den Schlüssel, der es ermöglicht, den Betrag der erwähnten Aziditätsform zur Berechnung des Kalkungsbedarfs des Bodens zu benutzen.

Oben (s. S. 140) wurden schon die Veränderungen betrachtet, die im Boden vorgehen, wenn derselbe mit Elektrolytlösungen behandelt wird. Daselbst wurde u. a. erwähnt, dass die Behandlung des Bodens mit Salzlösung vermindernd auf die Azidität seiner festen Bestandteile einwirkt, und dass diese Wirkung umso grösser ist, je schwächer die Säure des betreffenden Salzes ist. So wirken die Azetate in dieser Beziehung ziemlich weitgehend.

Wenn man die Essigsäuremenge titriert, die der Boden in einer Ca-Azetatlösung frei gemacht hat, erfährt man, falls der Boden nicht etwa Essigsäuremoleküle absorbiert hat, wieviel $H^{\cdot}$-Ionen sich aus den Azidoiden des Bodens entfernt haben, oder, was dasselbe ist, mit einer wie grossen Menge der Boden gekalkt worden ist [1]). — Wenn die ursprüngliche Normalität der Azetatlösung vermindert wird um den Betrag der durch die Titration angezeigten Normalität der Essigsäure, so erfährt man die Gesamt-Normalität der in der Lösung zurückgebliebenen $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen und der aus dem Boden ausgetauschten $Mg^{\cdot\cdot}$-, $Na^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ionen. Aber aus dem Titrationswert kann man auch noch etwas anderes berechnen, nämlich den pH der Lösung. Es handelt sich nämlich hier bei uns um ein gewöhnliches Azetat-Essigsäure-Gemisch, dessen $[H^{\cdot}]$ in erster Linie von dem Verhältnis zwischen den Aktivitäten der Essigsäuremoleküle und der Azetationen abhängt, in der durch folgende Gleichung angegebenen Weise:

$$[H^{\cdot}] = k \times \frac{[CH_3COOH] \times f_a}{[CH_3COO'] \times f'_a},$$

worin k = die Dissoziationskonstante der Essigsäure, deren Grösse (bei 18°C) $= 1.82 \times 10^{-5}$ ist, sowie f_a und f_a' den Aktivitätsfaktor der Essigsäure resp. des Azetations bedeuten. Diese Gleichung lautet umgeformt:

$$pH = 4.74 + \log\frac{[CH_3COO']}{[CH_3COOH]} - a,$$

$$\text{worin } a = \log\frac{f_a}{f_a'}$$

Der Wert dieser Aktivitätsfaktoren hängt von der gesamten ionalen Konzentration der betreffenden Lösungen ab. In unendlicher Verdünnung nähern sie sich dem Werte 1, beim Wachsen des Ionengehalts der Lösung vergrössert sich f_a und verkleinert sich f_a'. Möglicherweise liessen sich diese Beziehungen in Gestalt einer mathematischen Formel darstellen, aber für den in Frage stehenden Zweck genügt es, wenn man mit einigen Hundertsteln Genauigkeit den Wert der Zahl a in jedem Falle kennt. Um dies zu untersuchen, habe ich eine Reihe pH-Bestimmungen in Gemischen von Ca-Azetat und

[1]) In Wirklichkeit sind mehr $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen in den Boden gelangt, also auch mehr aus der Lösung entfernt, als Essigsäure frei geworden ist, denn ein Teil der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen ist, wie gesagt, gegen andere Kationen als $H^{\cdot}$-Ionen ausgetauscht. Mit dem Wort »Kalken» ist hier und im Folgenden der Ersatz von $H^{\cdot}$-Ionen durch irgendwelche andere Kationen, gleichgültig welche, gemeint.

Essigsäure gemacht, in denen das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der freien Säure und des Azetats 1/10, 2/10, 5/10 und 8/10 betrug, und deren Gesamtkonzentration zwischen 0.005-normal und 1.0-normal schwankte. Durch Einsetzen der erhaltenen pH-Werte in die oben dargestellte Gleichung konnte man den Wert von *a* in jedem Falle berechnen. Es erwies sich, dass diese Zahl unabhängig ist von dem Konzentrationsverhältnis zwischen Azetat und freier Säure, aber von der $[Ca^{\cdot\cdot}]$ in folgender Weise abhängt: [1])

$[\frac{1}{2}Ca^{\cdot\cdot}]$ norm	*a*	$[\frac{1}{2}Ca^{\cdot\cdot}]$ norm.	*a*	$[\frac{1}{2}Ca^{\cdot\cdot}]$ norm.	*a*
0.001	0.025	0.01	0.110	0.1	0.24
0.002	0.047	0.02	0.136	0.2	0.29
0.003	0.067	0.03	0.157	0.3	0.32
0.004	0.080	0.04	0.174	0.4	0.35
0.005	0.089	0.05	0.190	0.5	0.37
0.006	0.094	0.06	0.204	0.6	0.39
0.007	0.099	0.07	0.215	0.7	0.40
0.008	0.103	0.08	0.224	0.8	0.41
0.009	0.107	0.09	0.233	0.9	0.42
				1.0	0.43

Wenn man die durch Boden (s. o.) in einer Azetatlösung frei gemachte Essigsäure titriert, erfährt man also, dass, wenn der Boden mit einer so und so grossen CaO-Menge gekalkt wird, sein pH, gemessen bei einer so und so grossen $[Ca^{\cdot\cdot}]$, so und so gross ist. Man kann also m. a. W. einen Punkt der Titrationskurve des Bodens bestimmen. Andere Punkte lassen sich auf die gleiche Art bestimmen, aber so, dass man ein anderes Mischungsverhältnis zwischen Boden- und Azetatmenge benutzt. Wenn auf die gleiche Bodenmenge verschieden grosse Mengen Ca-Azetat zur Anwendung kommen, so bedeutet ein Punkt auf der Titrationskurve bei jeder beliebigen Konzentration des Salzes eine umso grössere Kalkungsmenge und einen umso höheren pH, je mehr Ca-Azetat in Bezug auf die bestimmte Bodenmenge verwendet wurde.

Diejenigen Versuche, deren Zweck es war, die Stichhaltigkeit der oben dargestellten Schlussfolgerungen zu untersuchen, sind nur orientierender Art. Zu den ersten dieser Versuche, welche ich schon Anfang 1926 anstellte, benutzte ich einige solche Bodenproben, an

[1]) In Gemischen von Na-Azetat und Essigsäure ist nach meinen Messungen der Wert von *a* verhältnismässig unabhängig von der Konzentration der Lösung: derselbe schwankte, wenigstens in 0.05—1.00-norm. Lösungen, nur zwischen den Werten 0.09 und 0.14.

denen in der Versuchsanstalt die übliche elektrometrische Titration vorgenommen war.

Da zur Bestimmung der »hydrolytischen Azidität» 1-norm. Azetatlösung benutzt wird, verwandte auch ich bei diesen Versuchen anfänglich 1-norm. Azetatlösung. Die Folge davon war erstens die, dass der Boden in den meisten Fällen mit grösseren Kalkmengen gekalkt wurde und der pH daher höher stieg, als es bei Vornahme der elektrometrischen Titration geschehen war, sodass man sich beim Vergleich der Ergebnisse unter einander auf mehr oder weniger unsicheres Extrapolieren verlassen musste. Zweitens wird der Fehler, der entsteht, wenn der erhaltene pH-Wert auf eine kleinere $[Ca^{\cdot\cdot}]$ reduziert wird, wahrscheinlich umso grösser, je grösser die Korrektion ist, d. h. je grösser die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ ist. Da ausserdem Kenntnisse über die Abnahme des pH beim Anwachsen der $[Ca^{\cdot\cdot}]$ über 0.1-Normalität fast vollständig fehlen — meine eigenen Untersuchungen betreffen ja fast ausschliesslich $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen, die niedriger als 0.1-normal sind —, so wird die Korrektion bei stärkeren Azetatlösungen deshalb noch ungenauer. Und schliesslich können auch dadurch Ungenauigkeiten entstehen, dass wir den bei der elektrometrischen Titration anwesenden Elektrolytgehalt der Bodenaufschlämmungen, die Kalk erhalten hatten, nicht kennen, da zu der Zeit (1925), als die betreffenden Titrationen ausgeführt worden waren, in der Versuchsanstalt die elektrische Leitfähigkeit nur bei ungekalkten Bodenaufschlämmungen bestimmt wurde.

Um die von den oben angeführten Tatsachen herrührenden Fehler zu vermindern, stellte ich im Herbst 1928 mit den damals noch vorhandenen Proben einige Wiederholungsbestimmungen an, indem ich diesmal auch grössere $Ca(OH)_2$-Mengen als früher verwendete und die elektrische Leitfähigkeit sämtlicher Aufschlämmungen bestimmte. Es erwies sich, dass während dieser sich über drei Jahre erstreckenden Zeit in den Bodenproben grössere oder kleinere Veränderungen stattgefunden hatten: in allen Fällen war der Elektrolytgehalt gewachsen und in fast allen Fällen der pH herabgesetzt. Wie man aus der unten befindlichen Tabelle (XXVII) ersieht, sind diese Unterschiede klein bei den Proben A 855 und A 961, grösser bei der Probe A 974 und besonders gross bei der Probe A 965. Da die zwischen diesen Azetatversuchen und den früheren elektrometrischen Titrationen verstrichene Zeit nur etwa ein halbes Jahr betrug, so können wir annehmen, dass die Böden sich inzwischen noch nicht wesentlich verändert hatten. Zweitens können wir annehmen, dass die Fortsetzung der Titrationskurve nach oben im Jahre 1925 in gleicher Richtung verlaufen wäre, wie drei Jahre später. Drittens kommen

wir wohl der Wahrheit ziemlich nahe, wenn wir annehmen, dass der Kalkzusatz im Jahre 1925 die Konzentration der in Wasser löslichen Elektrolyte relativ gleich stark vergrössert hatte wie im Jahre 1928. [1])

Die unter diesen Annahmen berechneten Werte sind in untenstehender Tabelle (XXVII) in Klammern gesetzt.

Tabelle XXVII.

Elektrometrische Titration einiger Bodenproben mit einer Zwischenzeit von 3 Jahren.

Probe	Volumgewicht	Auf 20 ccm Boden verwandte ccm 0.04-n. $Ca(OH)_2$	Im J. 1925 Elektrolyte in mg/l Flüssigkeit	Im J. 1925 pH	Im J. 1928 Elektrolyte in mg/l Flüssigkeit	Im J. 1928 pH	pH_0 (1925)
A 855	0.78	0	113	5.06	130	4.95	5.21
		15		5.34			
		25		5.66			
		40		6.10			
		50	(154)	6.38	177	6.24	6.60
		80	(189)	(6.84)	217	6.70	7.10
A 864	1.10	0	88	5.50	Probe verbraucht		5.60
		15		6.04			
		25	(120)	6.50			6.67
A 961	0.90	0	46	5.25	54	5.35	5.21
		15		5.78			
		25		6.10			
		40		6.51			
		50	(75)	6.65	88	6.60	6.72
		80	(106)	(6.90)	125	6.85	7.04
A 965	0.94	0	46	5.30	1 070	4.68	5.26
		15		5.66			
		25		5.95			
		40		6.26			
		50	(75)	6.46	960	5.99	6.53
		80	(106)	(7.05)	980	6.58	7.19
A 974	1.13	0	35	5.49	45	5.47	5.39
		15		6.19			
		25	(65)	6.57	83	6.09	6.60
		50	(79)	(7.20)	101	6.72	7.28
		80	(103)	(7.76)	132	7.28	7.89

[1]) Bezüglich der Proben A 864 und A 965 ist vorausgesetzt, dass der Elektrolytgehalt darin in gleicher Weise wie in Probe A 961 gewachsen ist.

Die Resultate der Azetatversuche sind in Tab. XXVIII dargestellt. Zur Erklärung der Tabelle und der Versuche selbst möge Folgendes erwähnt werden.

Die Versuche wurden so angestellt, dass die in der zweiten Kolumne erwähnten Bodenmengen mit 100 ccm Ca-Azetatlösung aus-

Tabelle XXVIII.

Bestimmung des Kalkungsbedarfes des Bodens mittels des Azetatverfahrens und mittels elektrometrischer Titration.

1 Probe	2 Boden pro 100 ccm Flüssigkeit in g	3 Normalität des Ca-Azetates	4 0.1-n. KOH in ccm/100ccm	5 [½Ca··] der Bodenaufschlämmung	6 pH (berechnet) der Bodenaufschlämmung	7 pH_e der Bodenaufschlämmung	8 Die verbrauchte KOH-Menge entspricht ccm 0.04-n. $Ca(OH)_2$ pro 20 ccm Boden	9 Entsprechender pH_0 nach der Titrationskurve	10 Differenz der pH_0-Werte in den Koll. 7 u. 9
A 855	10	1.0	18.0	1.0	6.05	7.25	70.2	6.90	0.35
	20	1.0	31.0	1.0	5.81	7.01	60.5	6.78	0.23
	40	1.0	54.0	0.95	5.55	6.74	52.6	6.65	0.09
A 864	10	1.0	10.4	1.0	6.31	7.51	57.2		
	20	1.0	15.2	1.0	6.12	7.32	41.8		
	40	1.0	24.8	1.0	5.90	7.10	34.1	ca 7.05	0.05
	10	0.5	7.2	0.5	6.21	7.31	39.6		
	10	0.2	5.5	0.2	6.00	6.99	30.3	ca 6.88	0.11
	10	0.1	4.6	0.1	5.82	6.72	25.3	ca 6.68	0.04
A 961	10	1.0	17.6	1.0	6.06	7.26	79.2	7.03	0.23
	20	1.0	26.4	1.0	5.88	7.08	59.4	6.82	0.26
	40	1.0	40.5	1.0	5.69	6.89	45.6	6.67	0.22
	10	0.5	15.2	0.49	5.88	6.99	68.4	6.92	0.07
	10	0.2	11.2	0.19	5.68	6.66	50.4	6.72	—0.06
	10	0.1	8.6	0.09	5.53	6.41	38.7	6.58	—0.17
	5	0.1	5.5	0.095	5.74	6.63	49.5	6.71	—0.08
A 965	10	1.0	17.4	1.0	6.06	7.26	81.8	7.23	0.03
	10	0.5	13.8	0.5	5.92	7.03	64.9	6.86	0.17
	4	0.2	5.3	0.2	6.02	7.01	62.3	6.80	0.21
	10	0.2	10.6	0.2	5.70	6.69	49.8	6.53	0.16
	4	0.1	4.6	0.1	5.82	6.72	54.1	6.62	0.10
	10	0.1	9.0	0.09	5.51	6.38	42.3	6.36	0.02
	10	0.05	5.6	0.045	5.46	6.21	26.3	6.00	0.21
A 974	10	1.0	11.4	1.0	6.24	7.44	64.8	7.58	—0.14
	20	1.0	16.8	1.0	6.08	7.28	47.5	7.22	0.06
	40	1.0	28.4	1.0	5.85	7.05	40.1	7.01	0.04
	10	0.5	9.6	0.49	6.07	7.18	54.2	7.37	—0.19
	10	0.2	7.4	0.19	5.87	6.85	41.6	7.05	—0.20
	10	0.1	6.0	0.095	5.70	6.59	33.9	6.84	—0.25

geschüttelt [1]) wurden, deren Konzentration in der dritten Kolumne angegeben ist; dann wurde klar filtriert, das Volumen des Filtrates gemessen, das Filtrat mittels 0.1-norm. KOH (mit Phenolphtalein als Indikator) titriert und berechnet, wieviel Lauge zur Neutralisierung der ganzen Flüssigkeitsmenge (100 ccm) verbraucht worden wären. In Kol. 6 ist der auf Grund dieses Titrationsergebnisses berechnete pH der Bodenaufschlämmung dargestellt. Die Berechnung ist auf Grund der auf S. 156 dargestellten Gleichung ausgeführt. In Kol. 5 ist die [Ca¨] der Lösung als Normalität angegeben. Das vom Boden aus der Lösung zurückgehaltene Ca ebenso wie die aus dem Boden selbst gelösten Elektrolyte sind nur in denjenigen Fällen berücksichtigt worden, wo sie das Resultat merklicher beeinflussen, d. h. nur bei Verwendung der allerverdünntesten Azetatlösungen.

Um die pH-Werte der Aufschlämmungen in Azetatlösungen mit den durch die elektrometrische Titration erhaltenen Werte vergleichen zu können, muss man beide reduzieren, so dass sie dem gleichen Elektrolytgehalt entsprechen. Als diesen gemeinsamen Elektrolytgehalt habe ich den 0.001-normalen gewählt. Die Reduzierung ist nach der Gleichung $pH_0 = pH + a \cdot \log x$ (s. S. 29) erfolgt, worin auf Grund meiner eigenen Neutralsalzversuche und z. T. auch der Resultate von ARRHENIUS (1925) angenommen worden ist, dass der Wert a in folgender Weise von der [Ca¨] der Lösung (= von x) abhängt: wenn x = 1—10 Milliäqu./l, so ist $a = 0.48$, in dem Konzentrationsintervall 10—100 Milliäqu./l ist $a = 0.42$ und zwischen 100—1 000 Milliäqu./l ist $a = 0.30$. Der auf diese Art reduzierte pH-Wert ($= pH_0$) befindet sich in Kol. 7.

Um die nach dem Azetatverfahren und nach der elektrometrischen Titration sich ergebenden pH-Werte leichter mit einander vergleichen zu können, ist berechnet worden (Kol. 8), wieviel ccm 0.04-norm. $Ca(OH)_2$ auf 20 ccm Boden die im Boden aus der Azetat-Lösung absorbierte Kalkmenge entspricht. In Kol. 9 ist angegeben, auf welchen pH_0-Wert die in der vorhergehenden Kolumne erwähnte $Ca(OH)_2$-Menge nach der Titrationskurve die Bodenaufschlämmung erhöht.

Wenn man die oben verzeichneten mancherlei Fehlerquellen in Betracht zieht, muss man die Übereinstimmung der Resultate, die nach dem Azetatverfahren und mittels der elektrometrischen Titration gewonnen wurden, als zufriedenstellend ansehen. Noch besser

[1]) In einigen Fällen wurde die Ausschüttelung mit der Maschine vorgenommen (1/2 Stunde), in den meisten Fällen wurde nur dann und wann mit der Hand umgeschüttelt, aber dafür wenigstens während eines Zeitraums von 2 Tagen.

war dieselbe in einer zweiten Versuchsreihe, wo man die gemessenen und berechneten pH-Werte nicht einem andern Elektrolytgehalt entsprechend zu reduzieren brauchte, was die grösste Schwäche der oben referierten Versuche ist.

In dieser neuen Versuchsreihe wurden drei stark saure Böden benutzt, nämlich der Niederungsmoortorf A 646, der Sphagnumtorf A 814 und der Übergangsmoortorf A 1094. Zunächst wurden mittels des Azetatverfahrens für jeden Boden auf der Titrationskurve drei Punkte bestimmt (s. Tab. XXIX) und danach untersucht, um wieviel diejenigen $Ca(OH)_2$-Mengen, die mit den von dem Boden aus der Ca-Azetatlösung absorbierten Kalkmengen äquivalent waren, den »pH des Bodens» erhöhten (s. Tab. XXX). Diese Versuche mit $Ca(OH)_2$ wurden sowohl ohne irgendeinen Salzzusatz als auch mit einem solchen $CaCl_2$-Zusatz angestellt, dass die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ der Aufschlämmung der $[Ca^{\cdot\cdot}]$ der entsprechenden Azetataufschlämmung möglichst nahe kam. Der Elektrolytgehalt derjenigen Aufschlämmungen, bei denen kein $CaCl_2$-Zusatz erfolgt war, wurde in der früher erläuterten Weise aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit berechnet. Von dem zugesetzten $CaCl_2$ ist vorausgesetzt worden, dass er diesen Elektrolytgehalt mit seiner Gesamtmenge vergrössert hat.

Tabelle XXIX.

Zeichnung der Titrationskurve des Bodens auf Grund der Resultate des Azetatverfahrens.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
					Der Aufschlämmung $[\frac{1}{2}Ca] \times 10^3$				pH			
Bodenprobe	Boden pro 100 ccm Flüssigkeit in g	[Ca-Azetat] norm.	0.1-n. KOH in ccm/100 ccm	Das entspricht milliäqu. CaO pro 1 kg Boden	Aus dem Boden gelöst	Aus der Aufschlämmungsflüssigkeit übrig geblieben	Zusammen	$\log [\frac{1}{2}Ca] + 3$	berechnet	bestimmt	pH ohne Kalk bei gleicher [Ca]	Die Kalkung hat den pH gesteigert um
A 646	10	0.05	20.4	204	2.0	29.6	31.6	1.50	4.74	4.78	3.70	1.08
	10	0.10	26.9	269	2.0	73.1	75.1	1.87	4.96	4.99	3.55	1.44
	5	0.10	16.2	324	1.1	83.8	84.9	1.92	5.23	5.25	3.53	1.72
A 814	5	0.05	28.2	564	0.5	21.8	22.3	1.35	4.49	4.55	2.87	1.68
	5	0.10	34.5	690	0.5	65.5	66.0	1.82	4.81	4.86	2.68	2.18
	2.5	0.10	18.5	740	0.3	81.5	81.8	1.91	5.16	5.18	2.65	2.53
A 1094	10	0.05	31.5	315	5.9	18.5	24.4	1.39	4.36	4.40	3.23	1.17
	10	0.10	42.6	426	5.9	57.4	63.3	1.80	4.66	4.69	3.04	1.65
	5	0.10	26.1	522	2.9	73.9	76.8	1.88	4.97	4.98	3.00	1.98

Tabelle XXX.

Vergleich zwischen den Resultaten des Azetatverfahrens und der elektrometrischen Titration.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		Zugesetzt				Dieser [Ca] entsprechender pH			
Bodenprobe	Boden pro 100 ccm Lösung in g	$Ca(OH)_2$ in Milliäqu. pro 1 kg Boden	$CaCl_2$ in Milliäqu. pro 1 l Lösung	Der Aufschlämmung [½Ca] × 10³	log [½Ca] − 3	mit Kalk	ohne Kalk	Die Kalkung hat den pH gesteigert um	Differenz zwischen den mittels des Azetat- und des Hydroxydverfahrens erhaltenen pH-Zunahmen
	10	204	—	2.9	0.46	5.23	4.23	1.00	0.08
	10	269	—	3.2	0.51	5.51	4.21	1.30	0.14
A 646	5	324	—	2.2	0.35	5.89	4.29	1.60	0.12
	10	204	29.6	32.5	1.51	4.69	3.70	0.99	0.09
	10	269	73.2	76.4	1.88	4.88	3.54	1.34	0.10
	5	324	83.8	86.0	1.93	5.12	3.52	1.60	0.12
	5	564	—	1.4	0.15	5.40	3.73	1.67	0.01
	5	690	—	1.7	0.22	5.75	3.67	2.08	0.10
A 814	2.5	740	—	1.0	0.00	6.00	3.85	2.15	0.38
	5	564	21.7	23.1	1.36	4.51	2.86	1.65	0.03
	5	690	64.0	65.7	1.82	4.72	2.69	2.03	0.15
	2.5	740	81.5	82.5	1.91	4.89	2.65	2.24	0.29
	10	315	—	7.3	0.86	4.80	3.65	1.15	0.02
	10	426	—	7.4	0.87	5.19	3.64	1.55	0.10
	5	522	—	8.6	0.93	5.60	3.58	2.02	−0.04
A 1094	10	315	18.5	25.8	1.41	4.38	3.22	1.16	0.01
	10	426	57.0	64.4	1.81	4.56	3.03	1.53	0.12
	5	522	74.0	84.6	1.92	4.83	2.98	1.85	0.13

Da wir auf Grund der früher referierten Neutralsalzversuche genau wissen, wie der pH der betreffenden Bodenaufschlämmungen von der [Ca¨] derselben abhängt, so brauchen wir beim Vergleich der neutralisierenden Wirkungen von Ca-Azetat und Ca-Hydroxyd die erhaltenen pH-Werte nicht auf irgendeinen gemeinsamen Elektrolytgehalt zu reduzieren, sondern können berechnen, um wieviel die Kalkung in jedem Falle den pH erhöht gegenüber demjenigen, welcher in der Aufschlämmung des ungekalkten Bodens bei entsprechender [Ca¨] herrscht. In der letzten Kolumne der Tabelle XXIX ist angegeben, um wieviel die in der fünften Kolumne erwähnte Kalkmenge nach dem Azetatversuch den pH gesteigert hat, und das gleiche zeigen die Zahlen in Kol. 9 der Tab. XXX hinsichtlich $Ca(OH)_2$ an.

Beim Betrachten der Resultate bemerken wir erstens, dass die berechneten und gemessenen pH-Werte der Aufschlämmungen in

Azetatlösung verhältnismässig gut übereinstimmen. Zweitens bemerken wir, dass eine gewisse $Ca(OH)_2$-Menge die Bodenazidität gleich viel vermindert unabhängig davon, ob gleichzeitig $CaCl_2$ zugesetzt wird oder nicht. Drittens, und das ist hierbei die Hauptsache, beweisen diese Versuche, dass man wenigstens in den betreffenden Fällen aus den die »hydrolytische Azidität» des Bodens angebenden Zahlen einen Punkt der Titrationskurve des Bodens berechnen kann, und dass man bei Verwendung eines verschiedenen Verhältnisses zwischen Boden- und Azetatmenge die Titrationskurve mit soviel Punkten Genauigkeit zeichnen kann, wie man wünscht.

Wie oben (S. 156) bemerkt wurde, kann man aus der zur Neutralisierung des Extraktes mit Ca-Azetat erforderlichen Basemenge die aus den Boden-Azidoiden entfernte Menge von $H^{\cdot}$-Ionen nur in dem Falle berechnen, dass der Boden keine Essigsäuremoleküle absorbiert hat. Wenn der Boden solche absorbiert, dann ist also tatsächlich mehr Essigsäure frei geworden, als das Titrationsresultat angibt oder m. a. W. der Boden ist mit einer grösseren Menge gekalkt worden, als angenommen worden war. Alsdann muss auch der pH entsprechend höher sein. Wenn wir in den Tabellen XXIX und XXX die bei Verwendung von Azetat und Hydroxyd erhaltenen pH-Zunahmen vergleichen, so bemerken wir (s. Tab. XXX, Kol. 10), dass eine gewisse Kalkung nach dem Azetatverfahren den pH im allg. etwas mehr gesteigert hat als nach dem Hydroxydverfahren [1]), und dass der Unterschied am allergrössten in denjenigen Fällen ist, wo der Boden die relativ grösste Essigsäuremenge befreit hat (Probe A 814, grösste Kalkung). Es erscheint keineswegs unmöglich, dass dies gerade eine Folge der Absorption von Essigsäure ist [2]).

---

[1]) Dasselbe ist der Fall auch bei den in Tab. XXVIII dargestellten Versuchen.

[2]) Um diese Frage näher zu erforschen, stellte ich folgenden Versuch an: 10 g Sphagnumtorf B 532 wurden 2 Stunden lang mit 200 ccm einer Lösung ausgeschüttelt, welche in Hinsicht auf Ca-Azetat 0.1-normal und in Hinsicht auf Essigsäure 0.1- resp. 0.5-normal war. Am folgenden Tage wurde die Lösung filtriert und durch Destillation die Summe der Gesamtkonzentration der Essigsäure und des Azetats in der Lösung bestimmt. Dies geschah so, dass 100 (resp. 50) ccm Filtrat mit Schwefelsäure und Wasser auf 200 ccm verdünnt, 100 ccm daraus abdestilliert und die destillierte Essigsäuremenge titriert wurde. Nach WIEGNER (s. VIRTANEN 1923) destilliert hierbei 36.6 % der gesamten Essigsäuremenge ab. Als auf Grund davon die Gesamtkonzentration von Essigsäure und Azetat in dem Auszuge berechnet wurde, erwies sie sich innerhalb der Fehlergrenzen als gleich gross wie die Konzentration der Extraktionsflüssigkeit selbst. Also konnte man wenigstens in diesem Falle keine Absorption von Essigsäure nachweisen.

Oben wurde schon die von KAPPEN ausgesprochene Hoffnung erwähnt, dass ein Zahlenfaktor gefunden werden möchte, mit dem man die Zahl, die die »hydrolytische Azidität» des Bodens angibt, multiplizieren müsste, um den »Kalkbedarf» des Bodens zu erfahren. Einen derartigen Faktor glaubt KAPPEN später auch gefunden zu haben (KAPPEN 1927). Wenn die Zahl (y_1), welche die »hydrolytische Azidität» des Bodens angibt, mit 150 multipliziert wird, so erfährt man laut KAPPEN, wieviel Kilogramm $CaCO_3$ auf eine Million Kilogramm Boden zuzusetzen sind, um ihn zu neutralisieren. Wir wollen nun die Stichhaltigkeit dieser Behauptung nachprüfen.

Da die »hydrolytische Azidität» des Bodens so bestimmt wird, dass 100 g Boden mit 250 ccm 1-norm. Ca-Azetat-Lösung [3]) ausgeschüttelt und 125 ccm Filtrat mit 0.1-norm. Base titriert werden, so gibt also die verbrauchte Basemenge die pro 50 g Boden frei gewordene Säuremenge an. Wenn die Basemenge y_1 ccm beträgt, so sind 50 g Boden mit $0.1 \times y_1$ Milliäqu. Kalk gekalkt worden, also z. B. mit $5\, y_1$ mg $CaCO_3$. Die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ der Lösung ist etwa 1.0-normal, exakter gesagt: $1.0 - 0.0008 \times y_1$-normal, und ihr pH, berechnet nach der auf S. 156 dargestellten Formel, ist $= 4.74 + \log \frac{100 - 0.8\, y_1}{0.8\, y_1} - a$, und da a in 1-norm. $[Ca^{\cdot\cdot}]$ nach meinen Messungen 0.43 beträgt, so ist also

$$pH = 4.31 - \log \left(\frac{1250}{y_1} - 1\right).$$

Falls man nach dieser Formel einigen y_1-Werten entsprechende pH-Werte berechnet, die also den pH ausdrücken, der in einer Bodenaufschlämmung besteht, falls deren $[Ca^{\cdot\cdot}] = 1.0$-normal und dem Boden $100\, y_1$ mg $CaCO_3$ pro Kilogramm zugesetzt worden ist, so erhält man z. B. folgende Tabelle:

y_1	$CaCO_3$ mg/kg	pH
1	100	7.41
2.5	250	7.01
5	500	6.71
10	1 000	6.40
25	2 500	6.00
50	5 000	5.69
100	10 000	5.37

[1]) Statt des früher verwendeten Na-Azetates ist in letzter Zeit — vernünftiger Weise — Ca-Azetat in Gebrauch genommen worden.

Nach KAPPEN erfährt man, wie gesagt, wenn man die y_1-Werte mit 150 multipliziert, wieviel mg $CaCO_3$ auf 1 kg Boden zuzusetzen sind, um ihn zu neutralisieren. Freilich erklärt KAPPEN nicht genauer, was er mit einem neutralen Boden meint, aber falls wir einen solchen Boden neutral nennen, dessen pH in der wässrigen Aufschlämmung dann 7.0 beträgt, wenn die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ derselben 0.001-normal ist, so liegt ihr pH bei 1.0-normaler $[Ca^{\cdot\cdot}]$ beträchtlich niedriger, mindestens unterhalb von 6.0. Aus obenstehender Tabelle geht hervor, dass KAPPENS Vermutung nur in gewissen Spezialfällen zutreffend ist.

2. Die „hydrolytische Azidität" und der „pH des Bodens".

Wenn man mittels des Azetatverfahrens jeden beliebigen Punkt auf der Titrationskurve bestimmen kann, so lässt sich damit auch der pH des ungekalkten Bodens bestimmen.

Wie oben erwähnt, wird aus einer Azetatlösung umso weniger Base seitens einer gewissen Bodenmenge gebunden, je verdünnter die Azetatlösung und je geringer ihre Menge im Vergleich zum Boden ist. Da sehr kleine Kalkmengen den »pH des Bodens» nicht viel verändern, kann man also, dadurch dass man eine im Vergleich zur Bodenmenge sehr geringe Azetatmenge verwendet, einen Punkt auf der Titrationskurve bestimmen, der dem pH des ungekalkten Bodens nahe kommt. Falls der Azetatlösung schon von Anfang an eine passende Menge Essigsäure zugesetzt ist, so kann man den Kationenumtausch zwischen Lösung und Boden auf ein sehr geringes Mass beschränken. Wenn man zwei Punkte der Titrationskurve, am liebsten möglichst in der Nähe des gesuchten Punktes, bestimmt, so kann man daraus mittels Inter- oder Extrapolation den pH des ungekalkten Bodens bestimmen.

Um die Tauglichkeit dieser prinzipiell ganz neuen pH-Bestimmung nachzuprüfen, habe ich schon Anfang 1926 eine solche titrimetrische pH-Bestimmung an sechzehn hinsichtlich ihrer Reaktion in der Versuchsanstalt untersuchten Bodenproben vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen stimmten, abgesehen von wenigen Ausnahmen, recht gut überein mit Zahlen der elektrometrischen pH-Bestimmung. Da die Bestimmungen nur vorbereitender Natur waren und ausgeführt wurden, nur um zu ermitteln, ob es sich verlohnt, die Frage genauer zu studieren, übergehe ich die nähere Darstellung der erhaltenen Resultate, zumal da die etwa 50 titrimetrischen pH-Bestimmungen, welche ich an den bei meinen eigentlichen Neutralsalzversuchen gebrauchten Bodenproben ausführte,

Tabelle XXXI. Die titrimetrische Bestimmung des »pH des Bodens».

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
					pH der Aufschlämmung		Der Aufschlämmung $[\frac{1}{2}Ca] \times 10^3$					Der dieser [Ca] entsprechende »pH des Bodens», erhalten	
Probe	Boden g	[Ca-Azetat] / [Essigsäure]	Zur Neutralisierung des Filtrates wurde verbraucht 0.1-n. KOH ccm	Pro 1 kg Boden entspricht dies mg $CaCO_3$	berechnet	gemessen	aus dem Boden gelöst	aus der Aufschlämmungsflüssigkeit	zusammen	»durchschnittlich»	$\log[\frac{1}{2}Ca]+3$	durch Inter- oder Extrapolation	durch Ablesen aus der pH/pCa-Kurve des Boden
A 194	10	80/20 0/100	[1])15.6 [1])18.7	+5 800 —650	4.08 3.50	3.99 3.60	3.9	4.4 1.3	8.3 5.2	5.5	0.74	3.64	3.58
A 283	20	80/20 90/10	3.8 2.4	—50 +100	5.23 5.48	5.27 (5.52)	0.3	16.2 17.6	16.5 17.9	17.0	1.23	5.35	5.20
A 367	20	80/20 90/10	3.7 2.4	—75 +100	5.25 5.47	5.23 5.48	0.2	16.3 17.6	16.5 17.8	17.1	1.23	5.34	5.07
A 439	20	80/20 60/40	5.6 8.4	+400 +100	5.01 4.75	5.01 4.75	6.4	14.4 11.6	20.8 18.0	17.1	1.23	4.66	4.59
A 646	10	80/20 20/80	12.1 16.0	+4 050 0	4.44 4.05	4.44 4.13	2.0	7.9 4.0	9.9 6.0	6.0	0.78	4.13	4.06
A 695	20	80/20 90/10	3.7 2.5	—75 +125	5.25 5.45	5.32 (5.52)	3.2	16.3 17.5	19.5 20.7	20.0	1.30	5.40	5.63
A 719	10	80/20 20/80	13.5 16.0	+4 750 0	4.32 4.05	4.35 4.05	1.0	6.5 4.0	7.5 5.0	5.0	0.70	4.05	3.98
A 730	20	80/20 70/30	4.1 5.5	+25 —125	5.20 5.04	5.24 (5.08)	0.1	15.9 14.5	16.0 14.6	15.8	1.20	5.21	4.82
A 737	20	80/20 90/10	3.2 1.9	—200 —25	5.32 5.63	5.36 (5.67)	7.8	16.8 18.1	24.6 25.9	26.1	1.42	5.70	5.87
A 756	20	80/20 90/10	3.7 2.3	—75 +75	5.22 5.48	5.30 (5.56)	7.6	16.3 17.7	23.9 25.3	24.6	1.39	5.43	5.44
A 778	20	80/20 100/0	0.45 0.40	—888 +100	6.21 6.26	6.85 7.08	15.4	19.5 19.6	34.9 35.0	35.0	1.54	7.06	6.83
A 787	10	80/20 10/90	15.6 17.9	+5 800 —50	4.10 3.75	4.17 3.84	0.7	4.4 2.1	5.1 2.8	2.8	0.45	3.84	3.81
A 814	5	80/20 0/100	16.8 19.2	+12 800 —800	3.95 3.32	4.02 3.54	0.5	3.2 0.8	3.7 1.3	1.4	0.15	3.57	3.73

[1]) Zur Neutralisierung des wässrigen Auszuges der Probe A 194 wurden 3.5 ccm 0.1-n. KOH verbraucht. Dieser Betrag ist von den zur Neutralisierung der Azetat-Essigsäure-Auszüge verbrauchten Basemengen (19.1 resp. 22.2 ccm) abgezogen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A 819	20	80/20 85/15	4.0 4.4	0 +350	5.21 5.16	5.20 5.18	0.3	16.0 15.6	16.3 15.9	16.3	1.21	5.20	5.30
A 853	20	80/20 85/15	3.9 3.2	—25 +50	5.22 5.33	5.24 (5.35)	3.1	16.1 16.8	19.2 19.9	19.4	1.29	5.28	5.31
A 865	10	80/20 20/80	13.0 16.5	+4 500 +250	4.31 3.91	4.32 3.98	26.4	7.0 3.5	33.4 29.9	29.7	1.47	3.96	3.90
A 884	20	80/20 70/30	4.8 6.0	+200 0	5.12 4.99	5.20 5.07	0.4	15.2 14.0	15.6 14.4	14.4	1.16	5.07	4.97
A 887	20	80/20 90/10	4.0 2.4	0 +100	5.21 5.48	5.23 5.55	0.2	16.0 17.6	16.2 17.8	16.2	1.21	5.23	5.21
A 903	20	80/20 60/40	6.3 7.6	+575 —100	4.96 4.84	4.98 4.85	0.3	13.7 12.4	14.0 12.7	12.9	1.11	4.87	4.82
A 916	20	80/20 60/40	5.4 7.3	+350 —175	5.05 4.86	5.06 (4.87)	0.2	14.6 12.7	14.8 12.9	13.5	1.13	4.93	4.76
A 1059	20	80/20 30/70	10.4 13.9	+1 600 —25	4.57 4.25	4.55 4.26	10.0	9.6 6.1	19.6 16.1	16.1	1.21	4.26	4.16
A 1087	20	80/20 60/40	6.0 8.2	+500 +50	4.99 4.78	4.97 4.79	0.2	14.0 11.8	14.2 12.0	11.8	1.07	4.77	4.56
A 1094	10	80/20 0/100	16.2 18.4	+6 100 —800	4.00 3.58	4.02 3.63	5.9	3.8 1.6	9.7 7.5	7.8	0.89	3.67	3.62
A 1106	20	80/20 30/70	10.2 14.0	+1 550 0	4.54 4.19	4.56 4.25	37.3	9.8 6.0	47.1 43.3	43.3	1.64	4.25	4.24
A 1468	20	80/20 90/10	3.7 2.9	—75 +225	5.26 5.38	5.31 (5.43)	1.0	16.3 17.1	17.3 18.1	17.5	1.24	5.34	5.34
B 453	20	80/20 90/10	2.6 2.0	—350 0	5.43 5.56	— 5.61	2.5	17.4 18.0	19.9 20.5	20.5	1.31	5.61	5.60
B 454	20	80/20 70/30	4.4 6.1	+100 +25	5.17 4.98	5.18 4.96	1.0	15.6 13.9	16.6 14.9	14.3	1.16	4.89	4.81
B 455	20	80/20 70/30	4.2 5.8	+50 —50	5.19 5.00	5.18 4.99	2.2	15.8 14.2	18.0 16.4	17.2	1.24	5.08	4.87
B 456	20	80/20 90/10	2.9 2.4	—275 +100	5.37 5.47	5.46 5.50	3.5	17.1 17.6	20.6 21.1	21.0	1.32	5.49	5.52
B 457	5	80/20 0/100	16.6 18.7	+12 600 — 1 300	3.97 3.53	3.97 3.57	1.2	3.4 1.3	4.6 2.5	2.7	0.43	3.61	3.60
B 458	10	80/20 40/60	8.0 10.0	+2 000 —1 000	4.80 4.63	4.83 4.66	2.1	12.0 10.0	14.1 12.1	12.8	1.11	4.72	4.70
B 459	20	80/20 40/60	8.7 11.1	+1 175 —225	4.74 4.53	4.74 4.47	2.1	11.3 8.9	13.4 11.0	11.4	1.06	4.51	4.44
B 460	20	80/20 30/70	9.3 14.7	+1 325 +175	4.68 4.20	4.68 4.14	1.2	10.7 5.3	11.9 6.5	5.7	0.76	4.06	3.99

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
B 461	20	80/20 30/70	9.0 13.2	+1 250 —200	4.72 4.32	4.67 4.35	3.2	11.0 6.8	14.2 10.0	10.6	1.03	4.39	4.35
B 462	20	80/20 20/80	10.1 16.8	+1 525 +200	4.62 3.93	4.54 3.84	2.3	9.9 3.2	12.2 5.5	4.5	0.65	3.74	3.77
B 463	20	80/20 50/50	7.0 11.3	+750 +325	4.88 4.51	4.75 4.50	2.6	13.0 8.7	15.6 11.3	8.0	0.90	4.31	4.40
B 464	20	80/20 40/60	8.7 13.5	+1 175 +375	4.74 4.32	4.68 4.24	1.2	11.3 6.5	12.5 7.7	5.5	0.74	4.03	3.96
B 465	20	80/20 60/40	5.3 7.2	+325 —200	5.06 4.87	5.07 4.89	1.0	14.7 12.8	15.7 13.8	14.5	1.16	4.96	4.92
B 466	20	80/20 50/50	5.2 9.0	+300 —250	5.07 4.72	5.06 4.70	0.4	14.8 11.0	15.2 11.4	13.1	1.12	4.86	4.65
B 467	20	80/20 90/10	3.6 2.6	—100 +150	5.27 5.44	5.29 5.45	0.8	16.4 17.4	17.2 18.2	17.6	1.25	5.35	5.35
B 468	20	80/20 60/40	5.2 7.8	+300 —50	5.07 4.82	5.07 4.83	0.8	14.8 12.2	15.6 13.0	13.4	1.13	4.86	4.75
T 1 a	20	80/20 70/30	4.6 5.4	+150 —150	5.14 5.05	— —	0.9	15.4 14.6	16.3 15.5	15.9	1.20	5.10	5.13
T 2 a	20	80/20 70/30	5.4 6.0	+350 0	5.05 4.98	— —	2.2	14.6 14.0	16.8 16.2	16.2	1.21	4.98	5.13
T 3 a	20	80/20 75/25	4.4 4.7	+100 —75	5.16 5.13	— —	1.0	15.6 15.3	16.6 16.3	16.4	1.21	5.14	5.05
T 4 a	10	80/20 30/70	11.6 14.7	+3 800 +350	4.49 4.20	— —	0.9	8.4 5.3	9.3 6.2	5.9	0.77	4.17	4.22
T 5 a	20	80/20 95/5	2.5 1.4	—375 +100	5.45 5.73	— —	0.7	17.5 18.6	18.2 19.3	19.1	1.28	5.67	5.47
T 6 a	20	80/20 100/0	1.1 0.7	—725 +175	5.84 6.05	— —	1.1	18.9 19.3	20.0 20.4	20.3	1.31	6.01	5.79
T 7 a	10	80/20 10/90	[1])13.4 [1])17.6	+4 700 —200	4.33 3.80	— —	0.9	6.6 2.4	7.5 3.3	3.5	0.54	3.82	3.59
T 8	20	80/20 70/30	4.8 5.7	+200 —75	5.12 5.02	— —	0.3	15.2 14.3	15.5 14.6	14.8	1.17	5.05	5.01
T 9	20	80/20 50/50	7.3 9.7	+825 —75	4.86 4.65	— —	0.5	12.7 10.3	13.2 10.8	11.0	1.04	4.66	4.64
T 10	20	80/20 50/50	8.0 10.4	+1 000 +100	4.80 4.59	— —	1.6	12.0 9.6	13.6 11.2	10.9	1.04	4.57	4.50

[1]) Zur Neutralisierung des wässrigen Auszuges der Probe T 7 a wurden 2.0 ccm 0.1-n. KOH verbraucht. Dieser Betrag ist von den zur Neutralisierung der Azetat-Essigsäure-Auszüge verbrauchten Basemengen (15.4 resp. 19.6 ccm) abgezogen.

m. E. ausreichen, um die Anwendbarkeit meines Azetatverfahrens zur Bestimmung des »pH des Bodens» zu beweisen.

Diese Bestimmungen, deren Resultate in Tab. XXXI dargestellt sind, wurden in folgender Weise ausgeführt:

20 (resp. 10 oder 5) g lufttrockener Boden wurden eine Stunde lang mit einer Lösung geschüttelt, die in Bezug auf Essigsäure 0.004-normal und in Bezug auf Ca-Azetat 0.016-normal, also zusammen 0.020-normal war. Am folgenden Tage wurde die Lösung filtriert[1]), das Volumen des Filtrates gemessen, mit 0.1-norm. KOH (mit Phenolphtalein als Indikator) titriert und berechnet, wieviel Base verbraucht worden wäre, um die ganze Flüssigkeitsmenge (100 ccm) zu neutralisieren. Wenn diese Menge mehr betrug als 4.0 ccm, hatte also der Boden aus der Lösung $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen zurückgehalten und statt dessen $H^{\cdot}$-Ionen abgegeben, oder m. a. W. er war gekalkt worden mit einer CaO-Menge, welche der frei gewordenen Essigsäuremenge äquivalent war. Wenn weniger als 4.0 ccm KOH-Lösung verbraucht wurden, hatte der Boden im Gegenteil $H^{\cdot}$-Ionen absorbiert und statt dessen andere Kationen abgegeben, war also sozusagen negativ gekalkt worden. — Danach wurde eine zweite ähnliche Bestimmung ausgeführt, wobei gleichfalls ein 0.02-norm. Azetatgemisch, aber ein anderes Verhältnis[2]) zwischen Essigsäure und Azetat verwendet wurde, ein Verhältnis, von welchem man — auf Grund der vorhergehenden Titration — annehmen konnte, dass es sich unter der Einwirkung des Bodens möglichst wenig verändern würde. Wie aus den Resultaten der »pH des Bodens» berechnet wurde, erhellt am besten aus einem Beispiel:

Wenn man 10 g (s. Tab. XXXI, Kol. 2) der Bodenprobe A 646 auf 100 ccm eines Azetatgemisches 80/20 einwirken liess, wurden zur Neutralisation des Auszuges 12.1 ccm 0.1-norm. KOH verbraucht (Kol. 4). Aus dem Boden waren also $0.1 \times (12.1 - 4.0) = 0.81$ Milliäqu. $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung getreten oder auf 1 kg 81 Milliäqu. Dies entspricht einem $81 \times 50 = 4\,050$ mg grossen Zusatz von $CaCO_3$ pro 1 kg Boden (oder 4 050 kg pro 1 000 000 kg Boden). Aus der Gleichung $pH = 4.74 + \log \frac{[CH_3COO']}{[CH_3COOH]} - a$ lässt sich berechnen,

---

[1]) In einigen Fällen wurde soviel unfiltrierte Flüssigkeit zurückgelassen, dass man den pH der Bodenaufschlämmung elektrometrisch bestimmen konnte.

[2]) Die Zusammensetzung des verwendeten Azetatgemisches ist in der dritten Kolumne der Tab. XXXI in Bruchzahlen ausgedrückt, deren Zähler bedeutet, wieviel Prozent der Gesamtnormalität der Lösung (0.02) das Azetat bildet, und deren Nenner also ausdrückt, wieviel Prozent die freie Essigsäure ausmacht.

dass der dem gefundenen Titrationswert (12.1 ccm) entsprechende pH-Wert = 4.44 (Kol. 6) ist, wenn als Wert von *a* nach der auf S. 157 dargestellten Tabelle 0.11 angenommen wird. Der elektrometrisch bestimmte pH war auch genau 4.44 (Kol. 7).

Die [Ca˙˙] der Lösung, welche bekannt sein muss, nicht nur wenn man die titrimetrisch und die elektrometrisch erhaltenen pH-Werte mit einander vergleicht, sondern auch schon bei der Berechnung des Wertes von *a*, lässt sich auf folgende Weise berechnen. Da das Azetatgemisch 0.02-normal und die Essigsäurekonzentration darin nach der Titration 0.0121-normal war, gibt deren Differenz, 0.0079-normal, die Konzentration der in der Lösung verbliebenen Ca˙˙-Ionen an (Kol. 9). Wenn man dazu noch die Konzentration der aus dem Boden schon in Wasser löslichen Elektrolyte — 0.0020-normal (s. Tab. IV) — addiert, so erhält man als Gesamtelektrolytgehalt der Lösung 0.0099-normal (Kol. 10).

Dieser sagt uns also, dass, wenn 1 kg der Bodenprobe A 646 mit 4 050 mg $CaCO_3$ gekalkt wird, ihr pH, gemessen bei 0.0099-norm. [Ca˙˙], 4.44 sein wird.

Da nun die erste Bestimmung bewies, dass das Azetatgemisch 80/20 recht stark kalkend auf den Boden eingewirkt hatte, wurde eine neue Bestimmung unter Anwendung eines saureren Azetatgemisches, nämlich 20/80, vorgenommen. Zur Neutralisierung des Auszuges wurden diesmal 16.0 ccm KOH oder gerade soviel verbraucht, wie verbraucht worden wäre, um die Aufschlämmungsflüssigkeit selbst zu neutralisieren. Der Boden hatte also in diesem Falle die Azidität der Flüssigkeit nicht verändert. Der Berechnung nach ist der pH einer solchen Lösung = 4.05; die elektrometrische Bestimmung ergab die Zahl 4.13. Als [$^1/_2$Ca˙˙]-Wert erhält man, auf die gleiche Weise wie im vorhergehenden Versuch berechnet, 0.0060-normal.

Dieser zweite Versuch beweist also, dass der pH des betreffenden Bodens, bei 0.0060-norm. [Ca˙˙] gemessen, = 4.13 ist. Nach den in Tab. IV dargestellten Versuchsresultaten ist der pH dieses Bodens bei 0.0060-norm. [Ca˙˙] = 4.07.

Nur in Ausnahmefällen kommt es wie in diesem Beispiel vor, dass auf der Titrationskurve gerade der der Kalkungsmenge ± 0 entsprechende Punkt bestimmt wird. Und das ist auch gar nicht notwendig. Wenn man nur zwei Punkte auf der Titrationskurve bestimmen kann, soweit möglich in der Nähe des Nullpunktes und am liebsten beiderseits davon, kann man daraus, wie oben erwähnt, durch Interpolation oder, falls die Punkte auf der gleichen Seite vom Nullpunkt liegen, durch Extrapolation den gesuchten Punkt berechnen.

Diese titrimetrisch bestimmten Werte sind in Kol. 13 dargestellt. In Kol. 14 sind die entsprechenden elektrometrisch erhaltenen pH-Werte dargestellt. Diese sind direkt abgelesen von den pH/pCa-Kurven, welche die Resultate der Tab. IV graphisch darstellen.

In Kol. 11 ist diejenige [Ca˙˙] dargestellt, auf welche sich die in den Kolummen 13 und 14 befindlichen pH-Werte beziehen. Sie ist berechnet aus den in Kol. 10 angeführten Werten auf dieselbe Art durch Inter- oder Extrapolation wie die pH-Werte in Kol. 13 aus den Werten [1]) in Kol. 7. In Kol. 12 ist der Logarithmus dieser Ca˙˙-Konzentration dargestellt, um das Ablesen der betreffenden pH-Werte von den pH/pCa-Kurven zu erleichtern.

Wenn man die durch Berechnung und Messung erhaltenen pH-Werte (Kol. 6 und 7) mit einander vergleicht, so bemerkt man, dass die Differenz zwischen den beiden in 49 Fällen 0.00—0.05 beträgt, in 20 Fällen 0.06—0.10, und nur in 4 Fällen $>$0.10 ist, was man für ein ganz befriedigendes Resultat ansehen kann, zumal da drei von den vier letzterwähnten Fällen (s. Proben A 778 und A 814) ihre Erklärung darin finden, dass man sich dabei ganz am End- bezw. Anfangsteil der Titrationskurve der Essigsäure bewegt, wo der Anstieg der Kurve am allersteilsten ist.

Was alsdann die Hauptfrage selbst betrifft, nämlich, wie die titrimetrische Bestimmung des »pH des Bodens» in diesen Versuchen gelungen ist, so bemerken wir beim Vergleich der titrimetrisch erhaltenen Werte des »pH des Bodens» (Kol. 13) mit den elektrometrisch ermittelten (Kol. 14), dass nur in etwa 30 % aller Fälle die Differenz zwischen beiden grösser ist als 0.10 und nur in zwei Fällen (= ca 4 %)

---

[1]) Obgleich keinerlei Veranlassung vorliegt, dies titrimetrische pH-Bestimmungs-Verfahren in dem Falle anzuwenden, wo nötige Apparate zur elektrometrischen pH-Bestimmung zur Verfügung stehen, habe ich es für richtiger gehalten, in dieser nur die theoretische Seite der Frage behandelnden Untersuchung zur Berechnung des »pH des Bodens» die durch elektrometrische Messung ermittelten pH-Werte der Aufschlämmungen in Azetatgemischen zu benutzen und nicht die aus dem Titrationsergebnis durch Berechnung erhaltenen Werte, abgesehen von denjenigen Fällen (T-Proben), bei welchen der pH nicht elektrometrisch bestimmt wurde. In denjenigen Fällen, wo nur der pH der Aufschlämmung in dem einen Azetatgemisch elektrometrisch bestimmt wurde, ist angenommen worden, dass auch in dem andern Falle der Unterschied zwischen den durch Berechnung und den durch Messung erhaltenen pH-Werten gleich gerichtet und gleich gross gewesen wäre. Die unter dieser Annahme erzielten Werte sind in Kol. 7 in Klammern gesetzt. Aus der guten Übereinstimmung der durch Messung und durch Berechnung erhaltenen Werte folgt, dass das Endresultat nicht nennenswert verändert worden wäre, wenn auch in allen Fällen die durch Berechnung erhaltenen pH-Werte benutzt worden wären.

grösser als 0.23. Diese beiden Fälle betreffen die Proben A 367 und A 730. Ihnen ist ferner gemeinsam der besonders niedrige Gehalt an leichtlöslichen Elektrolyten, ebenso wie die Armut an Puffersubstanzen, welch letzteres man daraus ersieht, dass die pH/pCa-Kurven dieser Proben am untern Ende fast in der Richtung der x-Achse verlaufen.

Wenn eine Bodenprobe alkalisch (A 778) oder sehr stark sauer ist (A 814), kann man, wie früher erwähnt wurde, aus der zur Neutralisierung des Azetatgemischauszuges erforderlichen Basemenge den pH dieses Auszuges nicht immer genau berechnen. — Aus manchen sehr sauern Böden geht schon in reines Wasser so viel titrierbare Säure in Lösung, dass man es bei Berechnung des pH des Azetatgemischauszuges berücksichtigen muss (s. z. B. die Proben A 194 und T 7 a).

Obgleich, nach allem zu schliessen, die Bodenreaktion mittels der oben dargestellten Methode in den meisten Fällen mindestens ebenso genau wie mit den gebräuchlichen kolorimetrischen Methoden bestimmt werden kann, und obgleich man dabei mit verhältnismässig einfachen Hilfsmitteln und Manipulationen auskommt, erfordert sie doch soviel Gedankenarbeit, dass daraus niemals eine »Konsulentenmethode» werden dürfte. Meine Absicht war auch gar nicht, ihre Ingebrauchnahme zu empfehlen, sondern nur zu zeigen, dass man aus den die Grösse der »hydrolytischen Azidität» angebenden Zahlen, wenn sie im Lichte der Azidoidtheorie gedeutet werden, nicht nur Aufschluss über den Kalkungsbedarf gewinnen, sondern durch geeignete Veränderung in der Zusammensetzung der Azetatlösung auch den »pH des Bodens» bestimmen kann.

V. Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung behandelt in der Hauptsache die Abhängigkeit des sog. »pH des Bodens» von dem Elektrolytgehalt der in Berührung mit dem Boden stehenden Lösung. Daneben wird der Einfluss gewisser äusserer Faktoren auf die Azidität und den Elektrolytgehalt von Bodenproben behandelt. Da die bei der Untersuchung verwendeten Bodenproben, abgesehen von ein paar Ausnahmen, sämtlich sauer waren, kann man aus den Messungsergebnissen vorläufig Schlussfolgerungen nur hinsichtlich saurer Böden ziehen.

Es ist allgemein bekannt, dass der pH der Aufschlämmung eines sauern Bodens in Neutralsalzlösung niedriger ist als der pH seiner wässrigen Aufschlämmung, oder dass ein Neutralsalzzusatz den »pH des Bodens» herabsetzt. Von welchen Faktoren die Grösse dieser Erniedrigung des pH bedingt wird, darüber geben die wenigen, bisher in der Literatur erschienenen, hierauf bezüglichen Untersuchungen noch keine befriedigende Antwort. Sie beweisen in der Hauptsache nur, dass der gleiche Salzzusatz bei Aufschlämmungen von verschiedenen Böden eine sogar recht verschiedene Erniedrigung des pH hervorrufen kann, und dass die verschiedenen Salze auch bei demselben Boden in verschieden hohem Grade erniedrigend auf den pH einwirken.

Meine Untersuchungen beweisen, dass die Grösse der den pH herabsetzenden Wirkung eines Neutralsalzzusatzes ausser von der Art des Salzes in erster Linie davon abhängt, um wieviel die Elektrolytenkonzentration der betreffenden Bodenaufschlämmung relativ infolge des Salzzusatzes wächst. (Die Elektrolytenkonzentration der wässrigen Bodenaufschlämmungen wurde bei diesen Untersuchungen aus der elektrischen Leitfähigkeit der betreffenden Aufschlämmungen berechnet. Die pH-Bestimmungen wurden elektrometrisch mittels des Chinhydronverfahrens ausgeführt.)

Wenn zu einer wässrigen Bodenaufschlämmung soviel $CaCl_2$ zugesetzt wird, dass die Elektrolytenkonzentration auf das x-fache anwächst, so wächst die $[H^{\cdot}]$ der Aufschlämmung auf beinahe das $\sqrt{x}$-fache an. Wenn man die bei Verwendung von Wasser und von $CaCl_2$-Lösungen verschiedener Konzentrationen als Aufschlämmungs-

flüssigkeit für den Boden gefundenen Ergebnisse graphisch in der Weise darstellt, dass der pH der Aufschlämmung die Ordinate und der Logarithmus ihrer Elektrolytenkonzentration die Abszisse bildet, erhält man Kurven, die beinahe geradlinig und mit einander gleichgerichtet verlaufen. Sie werden dargestellt durch die Gleichung:

$$pH = pH_0 - a \cdot \log x,$$

worin x die Elektrolytenkonzentration der Lösung als Millinormalität, pH_0 den pH-Wert der Aufschlämmung bei 1-millinormalem Elektrolytgehalt und a eine Konstante bedeutet, deren Wert etwa 0.5 beträgt. Wenn a genau 0.5 beträgt, kann man die Gleichung in der Form

$$pH = pH_0 - \log\sqrt{x}$$

schreiben, und daraus erhält man durch Entlogarithmieren:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{x} \cdot [H^{\cdot}]_0$$

Von dieser Regel machen nur einige besonders elektrolytreiche Böden eine Ausnahme, bei welchen dies Anwachsen der $[H^{\cdot}]$ unter dem Einfluss kleiner $CaCl_2$-Zusätze grösser ist, sowie die besonders pufferarmen Böden, bei denen das Anwachsen der $[H^{\cdot}]$ unter der Einwirkung zumal grösserer $CaCl_2$-Zusätze geringer ist als in normalen Fällen.

Das oben Dargelegte ist ausser für gewöhnliche Böden auch für Ca- und Mg-Böden stichhaltig, d. h. für Böden, die auf die eine oder andere Art so behandelt worden sind, dass sie keine andern austauschfähigen Kationen enthalten als $H^{\cdot}$- und $Ca^{\cdot\cdot}$- bezw. $H^{\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen. Bei K- und Na-Böden hingegen ist die durch einen $CaCl_2$- (und $MgCl_2$-) Zusatz verursachte Erniedrigung des pH viel grösser als bei den obenerwähnten Böden. Dies wurde als die natürliche Folge der Tatsache nachgewiesen, dass die Alkalihydroxyde den »pH des Bodens» stärker erhöhen als die äquivalenten Mengen der Erdalkalihydroxyde.

Ein Alkalichloridzusatz vermindert den pH einer Bodenaufschlämmung weniger als der äquivalente $CaCl_2$-Zusatz, ein Alkalisulfatzusatz weniger als ein äquivalenter Alkalichloridzusatz.

Ein Gemisch von zwei oder mehr Neutralsalzen setzt den pH einer Bodenaufschlämmung mehr herab als jede der Komponenten des Gemisches für sich allein.

Der Unterschied im Werte des »pH des Bodens», den man erhält, wenn man zur Herstellung der Aufschlämmung ein verschiedenes Verhältnis zwischen Boden- und Wassermenge verwendet, rührt daher, dass bei Verwendung einer grösseren Bodenmenge die Elektro-

lytenkonzentration der Lösung grösser ist. (Falls bei einem engen Mischungsverhältnis — d. h. viel Boden im Vergleich zum Wasser — der Kontakt zwischen Elektrode und festen Bodenbestandteilen bei der pH-Bestimmung enger als bei Verwendung einer verdünnteren Suspension wird, was leicht vorkommt, so kann der Unterschied zwischen den erhaltenen pH-Werten teilweise auch davon herrühren.)

Da der pH einer Bodenaufschlämmung in der oben dargestellten Weise von dem Elektrolytgehalt der Lösung abhängt, gibt der Wert des »pH des Bodens» allein noch keine völlig klare Vorstellung von der Azidität des Bodens, wenn nicht gleichzeitig mitgeteilt wird, welchem Elektrolytgehalt der fragliche pH-Wert entspricht. Um diesen Elektrolytgehalt zu erfahren, muss man entweder denselben bestimmen — z. B. durch Messen der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung — oder als Aufschlämmungsflüssigkeit eine so konzentrierte Salzlösung verwenden, dass der Einfluss der sich aus dem Boden selbst lösenden Salze unberücksichtigt bleiben kann. Zu diesem Zweck ist am häufigsten der Gebrauch von KCl-Lösung empfohlen worden, meistens noch dazu so hoch konzentriert wie 1-normal. Wenn man die Veränderungen betrachtet, die ein Salzzusatz im allgemeinen und ein KCl-Zusatz im besonderen im Boden hervorruft, bemerkt man, dass 1-norm. KCl-Lösung durchaus nicht die bestmögliche Aufschlämmungsflüssigkeit bei Untersuchung der Azidität des Bodens ist.

Die Frage, wie der oben besprochene Einfluss eines Neutralsalzzusatzes auf den pH-Wert einer Bodenaufschlämmung zu erklären sei, ist die Kernfrage des ganzen Bodenaziditätproblemes und gleichzeitig eine Frage, in welcher die Auffassungen am schroffsten von einander abgewichen sind. Gegenwärtig kann man wohl als endgültig falsch erwiesen die noch vor kurzem weit verbreitete Auffassung betrachten, dass der den pH einer Bodenaufschlämmung erniedrigende Einfluss eines Neutralsalzzusatzes von dem Inlösungkommen der $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen herrührt. Als ein Beweis für die Fehlerhaftigkeit dieser Auffassung kann auch die in der vorliegenden Untersuchung gezeigte Tatsache angesehen werden, dass bei Zusatz von Neutralsalz zur Aufschlämmung eines sauern Mineralbodens die $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen l a n g s a m e r als die $H^{\cdot}$-Ionen gelöst werden. Diese $H^{\cdot}$-Ionen sind also nicht sekundär aus dem Wasser sondern primär aus dem Boden gekommen. Welche Kraft es ist, unter deren Einfluss sie im Boden gebunden gewesen sind, darüber sind die Meinungen noch geteilt, und man hat wohl noch nicht experimentell zu entscheiden vermocht, welche Ansicht die richtige ist. Am meisten

dürften experimentelle Tatsachen wohl die Auffassung stützen, dass die fraglichen $H^{\cdot}$-Ionen von den im Boden befindlichen unlöslichen Säuren stammen. Diese Auffassung scheint in den letzten Jahren immer mehr die Unterstützung von Seiten der führenden Agrikulturchemiker gefunden zu haben. In der vorliegenden Abhandlung wird nachgewiesen, dass man durch konsequente Entwicklung des Prinzipes der unlöslichen Säuren und durch Anwendung gewisser allgemein bekannter Gesetze auf diese Säuren sowie unter Berücksichtigung einiger der jüngsten Errungenschaften der physikalischen Chemie zu einer Theorie gelangt, die nicht nur alle oben dargestellten Wirkungen von Neutralsalzen sondern auch manch andere bei Bodenuntersuchungen aufgetauchte Erscheinungen recht gut zu erklären vermag. Diese Theorie ist in kurzen Zügen folgende:

Der Boden enthält in Wasser unlösliche (oder wenigstens sehr schwerlösliche) Säuren, Azidoide, sowie deren Salze, Saloide. Die Unlöslichkeit dieser Substanzen rührt von der Unlöslichkeit ihrer Anionen her. Da sich diese Anionen aus den Azidoid-Saloid-Teilchen nicht freimachen können, können sich aus elektrostatischen Gründen auch die entsprechenden Kationen, $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ u. s. w., obwohl sie leichtlöslich sind, nur so aus der unmittelbaren Umgebung jener Teilchen entfernen, dass die äquivalente Menge anderer Kationen aus der Lösung an ihre Stelle tritt. Zwischen der Lösung und den Oberflächen der Azidoid-Saloid-Teilchen findet fortwährend solch Kationenumtausch statt. Nach dem Massenwirkungsgesetz herrscht zwischen den Aktivitäten der einzelnen Ionenarten in der Lösung und auf den Oberflächen der Bodenteilchen bei dem sich einstellenden dynamischen Gleichgewicht folgendes Verhältnis:

$$\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \frac{[K^{\cdot}]_1}{[K^{\cdot}]_2} = \frac{[Na^{\cdot}]_1}{[Na^{\cdot}]_2} = \frac{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1}}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2}} = \frac{\sqrt{[Mg^{\cdot\cdot}]_1}}{\sqrt{[Mg^{\cdot\cdot}]_2}},$$

wenn die mit dem Index 1 versehenen Klammern die Aktivität (= Lösungstension) des betreffenden Ions auf den Oberflächen der Bodenteilchen und die Klammern mit dem Index 2 die Aktivität in der Lösung bedeuten. Dies Gleichgewicht unterscheidet sich von dem bekannten DONNAN'schen Gleichgewicht nur darin, dass die Ursache für die ungleiche Verteilung der Kationen keine für eine der vorhandenen Anionenarten undurchlässige Membran sondern die Unlöslichkeit der Azidoidanionen ist.

Die Lösungstension der $H^{\cdot}$-Ionen auf den Oberflächen der Bodenteilchen oder die A z i d i t ä t d e r B o d e n t e i l c h e n hängt in erster Linie von der Stärke der stärksten frei vorhandenen

Azidoide ab, sowie von dem Verhältnis zwischen den Aktivitäten der Moleküle und Anionen derselben. Das Zusetzen von Neutralsalz zu einer Bodenaufschlämmung verkleinert im allgemeinen die Azidität der Bodenteilchen, denn zur Wiederherstellung des oben erwähnten Gleichgewichtes müssen $H^{\cdot}$-Ionen aus den Bodenteilchen in die Lösung übergehen. Der neutralisierende Einfluss der Alkalisalze ist beträchtlich grösser als derjenige der entsprechenden $Ca^{\cdot\cdot}$-Salze, denn die Alkalikationen bilden mit den Azidoidanionen stärker dissoziierbare Saloide als die $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen, sodass im ersteren Falle die Aktivität der Azidoidanionen grösser und somit die Aktivität (= Lösungstension) der $H^{\cdot}$-Ionen kleiner wird als im letzteren Falle. Daraus erklärt sich auch die Tatsache, dass die Alkalihydroxyde den »pH des Bodens» mehr erhöhen als die äquivalenten Mengen Erdalkalihydroxyde.

Da die gewöhnlichen Böden hinsichtlich der $[H^{\cdot}]_1$ und $[Ca^{\cdot\cdot}]_1$ im allgem. stark gepuffert sind, ist nach der oben dargestellten Gleichung zu erwarten, dass beim Anwachsen der $[Ca^{\cdot\cdot}]_2$ einer Bodenaufschlämmung auf das x-fache ihre $[H^{\cdot}]_2$ auf das $\sqrt{x}$-fache wächst, was bei meinen Untersuchungen auch der Fall war. Der Umstand, dass ein KCl- (resp. NaCl-) Zusatz den pH der Aufschlämmung eines gewöhnlichen, reichliche Mengen austauschfähiges Ca enthaltenden Bodens weniger erniedrigt als ein ebenso grosser $CaCl_2$-Zusatz, rührt z. T. daher, dass ein Alkalichloridzusatz, wie oben bemerkt wurde, die $[H^{\cdot}]_1$ mehr verkleinert als ein gleich grosser $CaCl_2$-Zusatz, und z. T. auch daher, dass ein KCl-Zusatz die $[K^{\cdot}]_1$ (und ein NaCl-Zusatz die $[Na^{\cdot}]_1$) relativ viel mehr vergrössert als ein $CaCl_2$-Zusatz die $[Ca^{\cdot\cdot}]_1$. Wenn der Boden an Kationen nur $K^{\cdot}$- und $H^{\cdot}$-Ionen »adsorptiv gebunden» enthält, so erniedrigt ein KCl-Zusatz, wie die Theorie auch voraussetzt, den »pH des Bodens» beträchtlich mehr als bei gewöhnlichem Boden. Dasselbe ist der Fall bei einem NaCl-Zusatz zu Na-Boden.

Da 1-norm. KCl-Lösung auf die Bodenazidoide weitgehend neutralisierend einwirkt, hängt der pH-Wert eines KCl-Auszuges nicht ausschliesslich von der Azidität sondern auch von der Pufferkraft des Bodens ab. Dagegen dürften die bei Verwendung einer verdünnten (z. B. 0.01-norm.) $CaCl_2$-Lösung erhaltenen pH-Werte die Azidität des Bodens gut veranschaulichen.

Solange man die Lösungstension der Kationen auf den Oberflächen der Bodenteilchen nicht direkt messen kann, lässt sich die Stichhaltigkeit der oben dargestellten Hypothese über die Verteilung der Kationen zwischen Boden und Lösung experimentell nicht beweisen. Bisher bestehen jedoch meines Wissens keine Tatsachen, die sich im offenbaren Widerspruch zu dieser Hypothese befänden.

Hinsichtlich des Elektrolytgehaltes der Bodenaufschlämmungen wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Die sich aus einer bestimmten Bodenmenge lösende Elektrolytenmenge ist umso grösser, mit einer je grösseren Wassermenge der Boden extrahiert worden ist. Bei besonders elektrolytreichen Böden ist dieser Unterschied jedoch relativ gering. Die Elektrolytenmenge ($= y$), die sich aus dem Boden in einer bestimmten Wassermenge löst, hängt von der verwendeten Bodenmenge ($= x$) ungefähr in der durch die Gleichung

$$y = a \cdot k^{\log x}$$

angegebenen Weise ab, worin a die sich aus 1 Gewichtsteil Boden lösende Elektrolytenmenge bedeutet und k eine Konstante ist, die angibt, auf das wievielfache die gelöste Elektrolytenmenge anwächst, wenn x auf das 10-fache steigt. k ist also immer kleiner als 10, kommt aber dieser Zahl bei den elektrolytreichsten Böden ganz nahe.

Ein Neutralsalzzusatz zu einer Bodenaufschlämmung vergrössert deren (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten) Elektrolytgehalt um einen Betrag, der stets kleiner ist als die zugesetzte Salzmenge. Ein Säurezusatz wirkt ebenso. Zur Erklärung dieser Phänomene wurde folgende Hypothese aufgestellt:

Im Boden befinden sich ausser negativen Kolloiden, Azidoiden und deren Salzen, auch, obgleich in geringerer Menge, positive Kolloide, sog. Basoide und deren Salze. Zwischen den letzterwähnten und der Lösung findet immer ein Anionenumtausch statt, wenn sich die Konzentration irgendeines Anions ändert. Da der Zusatz einer Säure oder eines Salzes zu einer Bodenaufschlämmung in derselben die Konzentration des Anions dieses hinzugefügten Elektrolyten vergrössert und die Konzentration der OH'-Ionen verkleinert, muss zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes ein Teil dieser zugesetzten Anionen auf den Oberflächen der Basoidteilchen »absorbiert» werden und von dort u. a. OH'-Ionen in die Lösung drängen. Da sich diese mit $H^{\cdot}$-Ionen zu Wasser vereinigen, wird demnach der Elektrolytgehalt der Lösung kleiner werden, als sie es ohne diesen Anionenumtausch sein würde. Der Umstand, dass die Verringerung des Ionengehaltes der Lösung bei Zusatz von K_2SO_4 deutlich grösser ist als bei Gebrauch von KCl, ist leicht zu verstehen, da die SO_4''-Ionen bekanntlich besser absorbierbar sind als die Cl'-Ionen.

Der Umstand, dass ein Basezusatz die elektrische Leitfähigkeit einer Bodenaufschlämmung vergrössert, trotzdem dabei an Stelle der $H^{\cdot}$-Ionen langsamer bewegliche Kationen in die Lösung

gelangen, lässt sich auch mit Hilfe der obigen Hypothese erklären. Da ein Basezusatz die [OH′] der Lösung vergrössert, muss zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes auch die Konzentration der übrigen Anionen wachsen, was durch Umtausch gegen OH′-Ionen geschieht; daraus folgt, dass auch die diesen Anionen entsprechende Menge von den zugesetzten Kationen in der Lösung bleiben muss. (Zum Teil kann das Anwachsen der elektrischen Leitfähigkeit einer Bodenaufschlämmung auch von der peptisierenden Wirkung des Basezusatzes auf die Bodenkolloide herrühren.)

Die Azidoidtheorie gibt auch eine plausible Erklärung für die Beobachtung, dass man bei Verwendung von Boden a u f s c h l ä m m u n g e n zur Bestimmung des »pH des Bodens» Werte erhalten kann, welche mehr oder weniger von den bei Benutzung von k l a r e n Bodenextrakten gewonnenen Werten abweichen. Nach der Azidoidtheorie ist die [H˙] in einer Bodenaufschlämmung nicht an allen Stellen gleich gross, sondern sie ist in der nächsten Umgebung der Azidoidteilchen grösser als anderswo in der Lösung. Wenn man zur Bestimmung des pH eine Bodenaufschlämmung benutzt, gerät der Teil der Elektrodenoberfläche, der mit den Bodenteilchen in Berührung kommt, tatsächlich in eine grössere [H˙] als in der eigentlichen Lösung herrscht, und hieraus folgt, dass man einen niedrigeren pH findet als bei Benutzung eines klaren Auszuges.

Aus dem oben Dargestellten geht hervor, dass man für den »pH des Bodens» sogar ganz erheblich von einander abweichende Werte finden kann, je nachdem, wie die Bestimmung ausgeführt wird. Wenn man also pH-Werte verschiedener Böden oder pH-Werte desselben Bodens zu verschiedenen Zeiten unter einander vergleichen oder den Einfluss verschiedener Massnahmen auf sie untersuchen will, so ist die erste Bedingung dafür die, dass bei den Bestimmungen immer das gleiche Verfahren benutzt wird. Aber auch das reicht allein noch nicht aus, wenn man die A z i d i t ä t verschiedener Böden mit einander vergleichen oder den Einfluss verschiedener Massnahmen auf die Azidität eines speziellen Bodens oder einer Bodenprobe untersuchen will, sondern hierbei muss man auch den Elektrolytgehalt der untersuchten Aufschlämmungen oder Auszüge und die möglicherweise darin eingetretenen Veränderungen berücksichtigen.

Meine Untersuchungen über den Einfluss gewisser äusserer Faktoren auf die Azidität der Bodenproben haben folgende Ergebnisse gezeitigt:

1) Das A u f b e w a h r e n der Bodenproben im l u f t t r o c k e n e n Zustande wirkte im allgem. weder auf ihre Azidität noch auf

ihren Gehalt an leichtlöslichen Elektrolyten nennenswert ein. Die wenigen Ausnahmen, die von dieser Regel vorkamen — das Aufbewahren hatte dabei die Azidität der Probe vergrössert — beweisen jedoch, dass Möglichkeiten zu derartigen Veränderungen vorhanden sind.

2) Das Trocknen der Bodenproben wirkte in einigen Fällen erniedrigend, in andern dagegen erhöhend auf den pH. Die Veränderungen waren meistens ganz unbedeutend, äusserst selten grösser als 0.2.

3) Auch auf den Elektrolytgehalt wirkte das Trocknen manchmal vergrössernd, manchmal verkleinernd, meistens so, dass in den Fällen, wo der pH gesunken war, der Elektrolytgehalt gewachsen war und umgekehrt, sodass pH_0 sich meist noch weniger verändert hatte als pH.

4) Bei reichlich Eisen in Ferro-Form oder andere stark reduzierende Substanzen enthaltenden Bodenproben kann der Unterschied zwischen den aus der frischen und aus der getrockneten Probe gefundenen pH-Werten beträchtlich sein; aber dies rührt zum grossen Teil daher, dass der aus einer frischen Bodenprobe erhaltene pH-Wert fehlerhaft, genauer gesagt zu hoch ist.

5) Das 3-stündige Erwärmen lufttrockener Mineralbodenproben auf eine Temperatur von 100—110° C wirkte im allgem. ziemlich erhöhend auf den Elektrolytgehalt und erniedrigend auf den pH. Bei Torfböden waren die Veränderungen geringfügiger.

6) Das Aufbewahren der Bodenproben bei verschiedenem Feuchtigkeitsgehalte ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ und $\frac{3}{3}$ der vollen Wasserkapazität) während verschieden langer Zeit (1—4 Mon.) wirkte auf ihren Elektrolytgehalt und pH-Wert in grossen Zügen folgendermassen: In mit Wasser gesättigtem Boden verringerte sich im allgem. der Elektrolytgehalt während der Aufbewahrungszeit ein wenig, und der pH stieg. In bei mittlerer Feuchtigkeit ($\frac{2}{3}$ der Wasserkapazität) aufbewahrtem Boden stieg der Elektrolytgehalt beträchtlich, und der pH sank. In bei geringstem Feuchtigkeitsgehalt aufbewahrten Böden waren die Veränderungen gleichgerichtet wie in mittelfeuchtem Boden, aber kleiner.

7) Bei Böden mit geringem Gehalt an leichtlöslichen Elektrolyten wirken Säure- und Salzzusätze viel stärker auf den pH-Wert ein als bei elektrolytreichen Böden. Dies muss man berücksichtigen, wenn man z. B. die Pufferkraft des Bodens speziell gegenüber Säurezusätzen untersucht.

8) Auch bei Untersuchungen über den Einfluss der künstlichen Düngung auf die Azidität des Bodens muss beachtet werden, dass man aus den im »pH des Bodens» eingetretenen Veränderungen noch

nicht schliessen kann, ob die Azidität des Bodens sich verändert hat und in welchem Masse. Obgleich z. B. eine reichliche Superphosphatdüngung (etwa 1 000 kg pro ha) deutlich herabsetzend auf den pH eines elektrolytarmen Bodens einwirkt, beeinflusst dieselbe dennoch, wenn der Boden nicht besonders arm an Puffersubstanzen ist, dessen Azidität kaum in nachweisbarem Grade. M. a. W. die durch einen Superphosphatzusatz hervorgerufene Herabsetzung des pH ist mit 2 Dezimalen Genauigkeit ebenso gross wie die pH-Erniedrigung durch einen $CaCl_2$- Zusatz, welcher die elektrische Leitfähigkeit der Aufschlämmung ebenso stark vergrössert wie der Superphosphatzusatz. Wenn die Aufschlämmung von vornherein in Bezug auf $CaCl_2$ z. B. 0.1-normal gemacht wird, verändert der Superphosphatzusatz ihren pH nicht mehr.

Wenn der Boden mit Ca-Azetatlösung behandelt wird, wie es bei Bestimmung der »hydrolytischen Azidität» geschieht, kann man aus der hierbei freiwerdenden Essigsäuremenge, die durch Titrieren leicht zu bestimmen ist, berechnen, wieviel $H^{\cdot}$-Ionen sich aus den Bodenteilchen entfernt haben, d. h. mit einer wie grossen Menge der Boden gekalkt worden ist. Ferner erfährt man ungefähr, wie gross die $[Ca^{\cdot\cdot}]$ der Lösung ist. Aber da wir es hierbei mit einem gewöhnlichen Azetat-Essigsäure-Gemisch zu tun haben, können wir auch mit ziemlich grosser Genauigkeit den pH der Lösung aus folgender Gleichung berechnen:

$$pH = 4.74 + \log \frac{[\text{Azetat}]}{[\text{Essigsäure}]} - a,$$

worin der Wert von a von der gesamten ionalen Konzentration der Lösung, zumal von der Konzentration der 2-wertigen $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen abhängt. Diese einfache Titration ergibt also einen Punkt der Titrationskurve des Bodens. Da man andere Punkte auf dieselbe Weise bestimmen kann, wenn man nur ein verschiedenes Verhältnis zwischen Boden- und Azetatmenge benutzt, so kann man die Titrationskurve des Bodens mittels eines solchen Azetatverfahrens mit der Genauigkeit einer beliebig grossen Zahl von Punkten zeichnen.

Unter Verwendung eines geeigneten Gemisches von Ca-Azetat und Essigsäure kann man auch den der Kalkung $\pm$ 0 entsprechenden Punkt der Titrationskurve, m. a. W. den »pH des Bodens», bestimmen.

TABELLEN
I—IV

Tabelle I. Verzeichnis der untersuchten Bodenproben.

a.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nummer der Probe	Entnahmeort der Probe	Bodenart	H_2O %	Glühverlust der Trockensubstanz %	Volumgewicht	Elektrolyte in mg/l Auszug	pH	ccm 0.1-n. KOH, die gebraucht wurden, um 10 ccm eines HCl-Auszugs zu neutralisieren bis zu dem pH-Wert	
								3.0	6.0
A 194	Kurkijoki, Kenraalinsuo	10	14.3	96.3	0.39	209	3.72		
A 283	Ylöjärvi, Vesa	2 *u*	2.4	3.4	1.28	15	5.93		
A 367	Suonenjoki	2 *u*	2.1	3.5	1.26	9.8	5.85		
A 439	»	3 *u*	2.5	7.2	1.08	397	4.98		
A 610	Asikkala, Lehtoranta	1	1.5	6.1	1.27	57	6.54		
A 611	» »	1 *u*	0.45	1.52	1.68	24	5.99		
A 613	» »	1 *u*	0.40	1.28	1.42	23	5.75		
A 618	Vihti, Kopu	10	15.0	93.1	0.28	78	3.65		
A 646	Kiuruvesi, Pinoniemi	9	14.0	77.0	0.48	124	4.48		
A 651	Isokyrö, Kekola	7	7.3	24.2	0.89	50	5.27	12.0	17.3
A 658	Kivijärvi, Leppälä	5	2.9	9.1	1.21	32	6.02		
A 660	Petäjävesi, Kauppi	5	3.1	10.5	1.18	41	6.28		
A 666	Ylistaro, Puukari	2	2.2	7.3	1.28	241	6.24	16.0	17.8
A 695	Kärsämäki, Kyllänen	5	2.6	8.1	1.34	278	6.30	14.0	18.0
A 711	Kuhmalahti, Yli-Mattila	7	5.2	20.7	0.97	46	5.25	13.0	17.4
A 714b	Rovaniemi, Hietaniemi	4	3.2	15.2	1.10	147	4.91		
A 719	Sotkamo, Karppila	8	13.5	91.3	0.34	38	4.61		
A 730	Lehtimäki, Vallinmäki	1 *u*	1.4	2.3	1.53	8	5.86		
A 735	Viipuri, Rajala	6	4.1	11.5	1.02	604	4.12		
A 737	Kärsämäki, Koski	2	2.3	6.9	1.25	555	5.74		
A 756	Kaukola, Mikkola	1	1.6	4.9	1.25	550	5.85	17.0	18.3
A 778	Karunki, Korpikylä	4	3.1	12.4	1.03	866	6.48		
A 787	Sotkamo, Metelinmäki	9	12.4	95.1	0.39	37	4.39	14.5	17.1
A 810	Lohja, Koski	5	3.7	9.8	1.20	32	6.01		
A 814	Pyhäjärvi O. l., Laitinen	10	13.1	97.7	0.16	35	4.00		
A 819	Virtasalmi, Myysälä	4	2.5	7.7	1.18	20	5.99		
A 823	Laitila, Isotalo	6 *u*	5.4	20.3	0.74	156	4.36		
A 853	Merijärvi, Saarela	1	1.2	4.7	1.27	224	5.90		
A 854	Ilmajoki, Metsäketelä	10 *l*	9.9	53.7	0.69	42	4.63		
A 855	Ylistaro, Paharanta	7	5.6	26.6	0.78	113	5.06		
A 859	Ilmajoki, Korpi	5	2.4	8.0	1.16	63	5.48		
A 860	Kurikka, Ala-Antila	7	6.5	24.6	0.86	41	5.04		
A 862	Ylistaro, Torkkola	5	5.2	15.7	0.92	67	5.18		
A 863	Tyrväntö, Lepaa	7	9.6	35.2	0.76	87	5.14		
A 864	» »	5	4.1	12.2	1.10	88	5.50	14.0	17.2
A 865	Soini, Pesola	8	11.8	80.3	0.37	1 090	4.21		
A 884	Aitolahti, Laalahti	3	3.6	8.7	0.98	28	5.85	14.0	17.4
A 887	» »	3 *u*	2.6	3.1	1.23	21	6.12		
A 903	Tammela, Mustiala	7	6.7	19.9	0.93	26	5.63	11.0	16.9
A 916	Kuhmoniemi, Kuustaja	6	5.2	11.7	0.95	20	5.65		
A 944	Kalvola, Mahlajamäki	8	13.8	71.7	0.46	111	5.41	4.5	9.8
A 961	Tammela, Mustiala	7	7.9	21.8	0.90	46	5.25		
A 965	Huittinen, Kuiko	7	6.6	19.8	0.94	46	5.30		
A 966	Mynämäki, Sunila	6	5.2	12.9	1.00	34	5.19		
A 967	Laitila, Pilppula	8	13.9	77.2	0.47	114	5.13		
A 968	Loimaa, Kössi	7	8.9	26.2	0.93	125	5.13		
A 969	Koski T. l., Koskenkartano	6	5.8	17.3	0.96	145	5.12		
A 970	Alastaro, Järvensuo	7	5.1	36.0	0.98	38	5.48		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A 971	Pyhäranta, Kaurila	7	9.6	44.8	0.68	129	4.96		
A 972	Naantali, Karvetti	6	6.2	18.2	1.02	114	5.35		
A 973	Paimio, Pakurla	4	2.5	7.6	1.25	28	5.53		
A 974	Siuntio, Tjusterby	4	3.9	11.4	1.13	35	5.49	16.5	18.4
A 975	Pertteli, Toukola	6	4.7	12.8	1.04	26	5.58		
A 976	Pertteli, Haali	6	4.1	11.4	1.08	28	5.58		
A 978	Perniö, Alhainen	6	5.7	14.4	1.04	60	5.39		
A 979	Rusko, Heikkilä	5	2.6	10.1	1.15	158	5.41		
A 981	Piikkiö, Pukkila	6	6.4	13.9	1.10	45	5.63		
A 982	Perniö, Paarskylä	6	7.0	15.6	0.99	39	5.44		
A 983	Rauma, Haapasaari	5	7.3	20.9	1.04	79	4.66		
A 984	Ruovesi, Ollila	1	2.0	5.6	1.20	35	5.95	15.5	18.7
A 994	Pielisjärvi, Tolvala	6	6.0	14.4	0.90	33	5.75	13.0	16.4
A 1059	Vehkalahti, Puonti	7	5.7	29.8	0.72	449	4.46		
A 1087	Somero, Kaunela	6	3.7	11.0	0.96	12	5.39	14.5	17.9
A 1094	Eno, Siirtola	9	9.8	79.8	0.46	345	3.81	14.0	15.8
A 1103	Rautalampi, Mäntyniemi	7	8.4	44.2	0.54	73	5.58	9.0	13.5
A 1106	Pyhäjoki, Tirilä	7	5.1	33.6	0.57	1 350	4.60	16.0	17.7
A 1113	Virolahti, Kyötikki	6	4.9	13.3	0.95	265	4.66	14.5	18.6
A 1153	Käkisalmi, Leppänen	8	11.2	71.9	0.42	69	6.04		
A 1161	Salo, Rohzuckerfabrik	6			1.08	53	6.65		
A 1163	» »	6			1.23	80	7.22		
A 1165	» »	4			1.03	74	6.83		
A 1167	» »	6			1.18	94	7.25		
A 1169	» »	6			1.26	50	5.68		
A 1262	Tikkurila, Versuchsanstalt	6	4.1	13.6	1.02	272	5.49		
A 1274	Sotkamo, Nurmela	2	5.3	9.6	1.28	74	7.38		
A 1444	Kiihtelysvaara, Karjula	10*s*	3.7	28.3	0.90	205	4.59	16.5	18.1
A 1468	Tikkurila, Versuchsanstalt	6	5.2	17.1	0.96	61	5.90		
B 238	Kolari, Rova	8*l*	10.7	58.7	0.55	114	4.79	10.0	16.3
B 453-468	Ylistaro, Vakkila								
B 453	Seggentorf, Schicht 0—30 cm ..	7	5.4	24.6	0.78			9.5	14.5
B 454	Unter B 453 » 35—45 » ..	2*u*	0.74	2.2	1.32			15.5	18.2
B 455	Unter B 454 » 60—100 » ..	2*u*	1.65	4.0	1.14			12.5	17.2
B 456	Seggentorf » 0—20 » ..	7	6.7	32.6	0.69			8.5	13.2
B 457	Sphagnumtorf » 70—100 » ..	10*u*	12.4	96.3	0.23				
B 458	Unter B 456 » 20—35 » ..	8*u*	14.3	88.8	0.32			4.5	10.5
B 459	Mullboden » 0—25 » ..	7	6.3	28.2	0.69			10.5	17.0
B 460	Unter B 459 » 30—50 » ..	2*u*	1.6	5.3	1.11			15.0	17.9
B 461	» 0—40 » ..	7	5.9	27.3	0.75			10.5	17.1
B 462	Unter B 461 » 42—60 » ..	2*u*	1.8	4.7	1.11			15.0	17.9
B 463	» 0—30 » ..	7	4.3	20.1	0.80			12.5	17.8
B 464	Unter B 463 » 30—50 » ..	2*u*	1.8	4.3	1.16			15.0	18.5
B 465	» 0—25 » ..	6	2.7	13.7	0.93			13.5	17.5
B 466	Unter B 465 » 25—50 » ..	2*u*	2.2	5.0	1.10			13.5	17.5
B 467	» 0—30 » ..	6	2.1	8.6	1.07			15.0	17.4
B 468	Unter B 467 » 30—50 » ..	2*u*	1.8	7.0	1.11			15.5	18.1
B 532	Ilmajoki, Torfstreufabrik	10	13.1	98.5	0.15				
B 533	Loimaa, Mikkola	3*u*			1.08				
C 275	Suomusjärvi, Viitamäki	4			1.16	55	5.44		
C 352	Mynämäki, Sunila	6	4.8	12.3	0.86	48	4.86		
C 697	Viipuri, Ykspää	6	3.3	10.7	0.99	325	4.64		
C 863	Ylistaro, Vakkila	7	6.0	36.4	0.64	158	4.70		
D 44	Laihia, Tarkkanen	7	7.6	32.0	0.63	63	4.60		
D 45	Kauhajoki, Toivakka	4	4.0	15.0	0.92	35	5.59		
D 486	Alatornio, Volkshochschule	4	3.6	8.6	1.04	101	4.62		
D 487	» »	7	5.8	20.3	0.79	1 500	3.61		
D 488	» »	7	6.5	22.7	0.77	388	4.18		
D 706	Korsholm, Schulgut	6	4.5	10.7	0.95	58	4.76		
C 539-543	(Erklärungen im Text, S. 85)								
E 21	Tikkurila, Versuchsanstalt	6	5.5	13.8	0.78	245	4.86		

Tabelle II. Verzeichnis der untersuchten Bodenproben.

b.

Probe	Entnahmestelle der Probe	Untersuchte Bodenschicht cm	Entnahmetag der Probe	Bodenart	H_2O %	Glühverlust %	Volumgewicht
T 1—T 10	Tikkurila, Landwirtschaftl. Versuchsanstalt						
T 1 a	Ackerrain	5—10	10. VII. 1926	4	1.5	7.0	1.14
T 1 b	»	—»—	29. VII. »	4			
T 2 a	Rübenacker	—»—	10. VII. »	6	3.7	13.9	1.14
T 2 b	Ebenso wie T 2 a; Boden frisch gepflügt	0—5	23. X »	6			
T 3 a	Brachland	5—10	12. VII. »	1	1.3	5.0	1.26
T 3 b	»	—»—	21. XI. »	1	1.2	4.8	1.25
T 4 a	Niederungsmoor, mit Mischwald bewachsen	—»—	12. VII. »	8	10.9	59.3	0.40
T 4 b	Ebenso		21. XI. »	8	7.8	45.6	0.55
T 4 c	Ebenso		20. VIII. 1925	8	11.6	80.3	0.43
T 5 a	Luzernenacker, der i. J. 1925 5 000 kg $CaCO_3$ pro ha erhalten hatte	5—10	13. VII. 1926	6	3.4	11.7	1.09
T 5 b		—»—	23. X. »	6			
T 6 a	Ebenso; dazu erhalten 36 000 kg $CaCO_3$ pro ha am 8. V. 1926	—»—	13. VII. »	6	4.2	15.2	0.99
T 6 b		—»—	23. X. »	6			
T 7 a	Tannenwald	3—5	14. VII. »		6.0	42.8	0.53
T 7 b			21. XI. »		4.7	12.9	0.67
T 8	Ton vom Flussboden, etwa 10 cm unter dem Wasser		14. VII. »	3	1.4	5.4	1.14
T 9	Erbsenacker, Parzelle 311, »schlechte Stelle»	3—7	15. VII. »	6	4.2	19.4	0.92
T 10	Erbsenacker, Parzelle 311, gute Stelle»	—»—	15. VII. »	6	4.2	21.4	0.88
T 11	Esthland, Pflanzenveredelungsanstalt Jõgeva	0—5	17. XI. »	8	16.7	83.3	0.61

Ausser diesen Proben wurden bei Üntersuchung des Einflusses der Trocknung auf die Azidität des Bodens 143 Proben (D 207—275, 582—635, 861—880) verwendet. Über diese Proben sind die nötigen Angaben S. 71 gemacht.

Tabelle III. Resultate der vorbereitenden Neutralsalzversuche.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Probe N:o	pH, wenn als Aufschlämmungsflüssigkeit angewandt ist						Der Unterschied zwischen den Zahlen in Kolumnen 4 und 5	pH_1-pH_2 ¹)	pH_0-pH_1 ¹)	pH_0—pH in 1.0-n. KCl	pH_0—pH in 1.0-n. NaCl
	H_2O		0.01-n. $CaCl_2$	0.1-n. $CaCl_2$	1.0-norm						
	a	b			KCl	NaCl					
A 610	6.54	6.62	6.21	5.86	5.86		0.35	0.37	0.39	0.76	
611	5.99	5.89	5.40	5.31	4.50		0.09	0.09*	0.36	1.27	
613	5.75	5.50	4.90	4.65	4.58		0.25	0.25*	0.43	0.75	
618	3.65	3.69	3.16	2.77	2.76		0.39	0.41	0.58	1.01	
658	6.02	5.80	5.03	4.68	4.58		0.35	0.36	0.61	1.07	
660	6.28	6.07	5.42	4.96	5.07		0.46	0.47	0.55	0.92	
666	6.24	5.85	5.61	5.23	5.23		0.38	0.44	0.46	0.90	
711	5.25	5.22	4.51	4.15	4.02		0.36	0.37	0.64	1.14	
714 b	4.91	4.85	4.05	3.80	3.82		0.25	0.27*	1.17*	1.52*	
810	6.01	5.86	5.13	4.64	4.46		0.49	0.50	0.57	1.26	
854	4.63	4.51	3.87	3.48	3.45	3.42	0.39	0.40	0.55	0.99	1.02
855	5.06	5.02	4.67	4.25		4.20	0.42	0.45	0.45		0.95
859	5.48	5.22	4.82	4.41			0.41	0.43	0.40		
860	5.04	4.93	4.41	3.98		3.78	0.43	0.44	0.45		1.09
862	5.18	5.05	4.64	4.31		4.20	0.33	0.35	0.42		0.88
863	5.14	5.03	4.68	4.26		4.17	0.42	0.45	0.40		0.94
864	5.50	5.48	5.10	4.73		4.66	0.37	0.40	0.44		0.91
961	5.25	5.35	5.00	4.53		4.32	0.47	0.49	0.32		1.02
965	5.30	5.43	4.94	4.46		4.32	0.48	0.50	0.44		1.08
966	5.19	5.10	4.74	4.24		4.05	0.50	0.51	0.30		1.00
967	5.13	5.10	4.77	4.37	4.45		0.40	0.43	0.43	0.78	
968	5.13	5.18	4.91	4.40		4.27	0.51	0.56	0.37		1.04
969	5.12	5.18	4.84	4.33		4.18	0.51	0.57	0.50		1.21
970	5.48	5.50	4.99	4.45		4.33	0.54	0.55	0.42		1.09
971	4.96	5.10	4.77	4.30		4.27	0.47	0.52	0.46		1.01
972	5.35	5.25	5.06	4.66		4.56	0.40	0.44	0.25		0.77
973	5.53	5.49	4.92	4.51	4.30		0.41	0.42	0.43	1.06	
974	5.49	5.55	4.83	4.47	4.30		0.36	0.37	0.58	1.12	
975	5.58	5.64	4.90	4.48	4.29		0.42	0.43	0.55	1.17	
976	5.58	5.67	4.92	4.56	4.30		0.36	0.37	0.57	1.20	
978	5.39	5.52	5.02	4.62	4.36		0.40	0.42	0.49	1.17	
979	5.41	5.55	5.18	4.75	4.76	4.82	0.43	0.48	0.56	1.03	0.97
981	5.63	5.78	5.15	4.75	4.49	4.75	0.40	0.42	0.56	1.24	0.98
982	5.44	5.35	4.80	4.33			0.47	0.49	0.46		
983	4.66	4.64	4.17	3.90			0.27	0.28	0.52		
984	5.95	6.12	5.36	5.01	4.99		0.35	0.36	0.63	1.01	
1161	6.65	6.59	6.24	5.94	5.61		0.30	0.31	0.34	0.98	
1163	7.22	7.30	7.04	6.77	6.87		0.27	0.29	0.29	0.48*	
1165	6.83	6.87	6.40	6.11	6.06		0.29	0.31	0.50	0.86	
1167	7.25	7.17	6.90	6.65	6.62		0.25	0.27	0.32	0.62*	
1169	5.68	5.80	5.27	4.76	4.75		0.51	0.53	0.49	1.03	
							Im Mittel ²)	0.42	0.46	1.03	1.00

¹) Mit der Bezeichnung pH_0, pH_1 und pH_2 ist hier der pH-Wert gemeint, der erhalten wird, wenn die [Ca··] der Aufschlämmung 10^0, 10^1 resp. 10^2 Milliäqu. /l beträgt.

²) Die mit einen * versehenen Werte sind bei Berechnung der Mittelwerte nicht einbegriffen.

Tabelle IV. Resultate der eigentlichen Neutralsalzversuche.

1	2	3	4	5	6	7	8
Probe N:o	Lufttrockener Boden pro 100 ccm Flüssigkeit in g	Aufschlämmungsflüssigkeit	pH	Elektrisches Leitvermögen $\varkappa \times 10^6$	$CaCl_2$ mg/l	[½Ca] $\times 10^3$	log [½Ca] +3
A 194	2.5	H_2O	3.93	175	88	1.58	0.20
	5	»	3.81	258	130	2.35	0.37
	* 9.75	»	3.72	407	209	3.77	0.57
	10	»	3.66	420	216	3.90	0.59
	20	»	3.52	762	402	7.25	0.86
	10	0.003-n. $CaCl_2$	3.53	722	380	6.85	0.84
	10	0.01 »	3.39				1.14
	10	0.03 »	3.23				1.53
	10	0.1 »	3.05				2.02
A 283	5	H_2O	6.23	11.0	5.3	0.095	—1.02
	10	»	6.19	18.8	9.1	0.165	—0.78
	20	»	5.89	33.4	16.2	0.29	—0.54
	* 32	»	5.93	31.0	15.0	0.27	—0.57
	40	»	5.80	62	30.4	0.55	—0.26
	80	»	5.64	96	47.5	0.85	—0.07
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.48				0.52
	20	0.01 »	5.36				1.01
	20	0.03 »	5.00				1.48
	20	0.1 »	4.80				2.00
A 367	5	H_2O	5.98	ca 8.5	ca 4	0.072	—1.14
	10	»	5.87	ca 12.5	ca 6	0.110	—0.96
	20	»	5.72	17.5	8.5	0.154	—0.82
	* 31.5	»	5.85	20.3	9.8	0.177	—0.76
	40	»	5.69	26.0	12.6	0.227	—0.64
	80	»	5.54	44.5	21.7	0.39	—0.41
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.29				0.50
	20	0.01 »	5.11				1.01
	20	0.03 »	5.02				1.48
	20	0.1 »	4.99				2.00
A 439	5	H_2O	5.49	178	90	1.61	0.21
	10	»	5.20	333	170	3.07	0.49
	20	»	5.01	676	355	6.41	0.81
	* 27.0	»	4.98	753	397	7.16	0.85
	40	»	4.83	1 275	690	12.3	1.09
	80	»	4.67	2 370	1 330	24.0	1.38
	20	0.003-n. $CaCl_2$	4.76	1 490	815	14.6	0.97
	20	0.01 »	4.60				1.21
	20	0.03 »	4.41				1.56
	20	0.1 »	4.30				2.03
A 618	* 7.0	H_2O	3.69	156	78	1.41	0.15
	7.0	0.003-n. $CaCl_2$	3.50				0.64
	7.0	0.01 »	3.24				1.06
	7.0	0.03 »	3.03				1.50
	7.0	0.1 »	2.79				2.01

1	2	3	4	5	6	7	8
A 646	2.5	H_2O	4.63	91	45	0.80	—0.10
	5	»	4.45	127	63	1.12	0.05
	10	»	4.32	216	109	1.96	0.29
	* 12.0	»	4.48	246	124	2.24	0.35
	20	»	4.20	386	198	3.58	0.55
	40	»	4.11	561	292	5.27	0.72
	10	0.003-n. $CaCl_2$	4.11	518	269	4.85	0.70
	10	0.01 »	3.90				1.08
	10	0.03 »	3.70				1.50
	10	0.1 »	3.49				2.01
A 651	* 22.2	H_2O	5.27	101	50	0.90	—0.05
	22.2	0.003-n. $CaCl_2$	4.98				0.59
	22.2	0.01 »	4.72				1.04
	22.2	0.03 »	4.40				1.49
	22.2	0.1 »	4.27				2.00
A 695	5	H_2O	6.46	109	54	0.97	—0.01
	10	»	6.19	183	92	1.66	0.22
	20	»	6.07	343	175	3.16	0.50
	* 33.5	»	6.30	535	278	5.01	0.70
	40	»	5.91	655	343	6.19	0.79
	80	»	5.76	1 250	670	12.1	1.08
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.94	630	330	5.95	0.79
	20	0.01 »	5.75				1.12
	20	0.03 »	5.48				1.52
	20	0.1 »	5.23				2.02
A 719	5	H_2O	4.65	63	31	0.56	—0.25
	* 7.75	»	4.61	77	38	0.69	—0.16
	10	»	4.47	111	55	0.99	—0.00
	20	»	4.31	194	98	1.77	0.25
	30	»	4.27	283	143	2.57	0.41
	10	0.003-n. $CaCl_2$	4.04	427	223	3.97	0.60
	10	0.01 »	3.77				1.04
	10	0.03 »	3.59				1.49
	10	0.1 »	3.43				2.00
A 730	5	H_2O	6.00	ca 6.2	ca 3	0.055	—1.26
	10	»	5.80	ca 10.5	ca 5	0.090	—1.05
	20	»	5.61	13.3	6.4	0.115	—0.94
	* 38.25	»	5.86	16.5	8.0	0.145	—0.84
	40	»	5.58	18.6	9.0	0.162	—0.79
	80	»	5.34	24.8	12.0	0.216	—0.67
	20	0.003-n. $CaCl_2$	4.91				0.49
	20	0.01 »	4.83				1.01
	20	0.03 »	4.82				1.48
	20	0.1 »	4.79				2.00
A 737	5	H_2O	6.32	208	105	1.90	0.28
	10	»	6.20	425	219	3.95	0.60
	20	»	6.13	820	434	7.83	0.89
	* 31.3	»	5.74	1 035	555	10.0	1.00
	40	»	5.80	1 600	880	15.9	1.20
	80	»	5.61	3 010	1 735	31.3	1.50
	20	0.003-n. $CaCl_2$	6.00				1.03
	20	0.01 »	5.97				1.25
	20	0.03 »	5.78				1.58
	20	0.1 »	5.60				2.04

1	2	3	4	5	6	7	8
A 756	5	H_2O	6.21	195	98	1.76	0.25
	10	»	6.14	399	205	3.70	0.57
	20	»	5.95	799	422	7.61	0.88
	* 30.6	»	5.85	1 025	550	9.92	1.00
	40	»	5.79	1 560	860	15.5	1.19
	80	»	5.66	2 860	1 640	29.6	1.47
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.74	1 087	585	10.5	1.03
	20	0.01 »	5.50				1.24
	20	0.03 »	5.37				1.57
	20	0.1 »	5.05				2.03
A 778	5	H_2O	7.02	429	221	3.99	0.60
	10	»	7.02	826	437	7.89	0.90
	20	»	7.02	1 560	860	15.5	1.19
	* 25.8	»	6.48[1]	1 575	866	15.7	1.20
	40	»	7.05	3 000	1 725	31.2	1.49
	80	»	7.08	5 420	3 260	59.0	1.77
	20	0.003-n. $CaCl_2$	7.08				1.27
	20	0.01 »	6.93				1.40
	20	0.03 »	6.75				1.67
	20	0.1 »	6.62				2.07
A 787	5	H_2O	4.42	44.8	21.8	0.39	—0.41
	* 9.75	»	4.39	75	37.0	0.66	—0.18
	10	»	4.21	81	40	0.72	—0.14
	20	»	4.07	160	80	1.45	0.16
	10	0.003-n. $CaCl_2$	3.73	356	182	3.29	0.57
	10	0.01 »	3.42				1.03
	10	0.03 »	3.23				1.49
	10	0.1 »	3.07				2.00
A 814	2.5	H_2O	4.17	32.2	15.6	0.28	—0.55
	* 4.0	»	4.00	71	35	0.63	—0.20
	5	»	4.03	59	29	0.52	—0.28
	10	»	3.82	127	64	1.15	0.06
	10	0.003-n. $CaCl_2$	3.32	425	219	3.95	0.61
	10	0.01 »	2.99				1.05
	10	0.03 »	2.81				1.49
	10	0.1 »	2.62				2.00
A 819	5	H_2O	ca 6.15	ca 14.5	ca 7	0.13	—0.9
	10	»	6.19	22.7	11.0	0.20	—0.70
	20	»	6.04	34.3	16.6	0.30	—0.52
	* 29.5	»	5.99	41.2	20.0	0.36	—0.44
	40	»	5.85	57	28	0.50	—0.30
	80	»	5.70	89	44	0.79	—0.10
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.54				0.52
	20	0.01 »	5.35				1.01
	20	0.03 »	5.21				1.48
	20	0.1 »	4.90				2.00
A 853	5	H_2O	5.94	94	46.5	0.84	—0.08
	10	»	5.88	175	88	1.60	0.20
	20	»	5.84	333	170	3.07	0.49

[1]) Bei der früher ausgeführten Bestimmung war die ungesiebte Probe verwendet worden, die reichlich Pflanzenreste enthielt. Für meine eigenen Versuche siebte ich die Probe durch ein 1 mm Sieb.

1	2	3	4	5	6	7	8
A 853 (Forts.)	* 31.7	H_2O	5.90	435	224	4.05	0.61
	40	»	5.69	623	326	5.88	0.77
	80	»	5.59	1 200	646	11.6	1.06
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.55				0.78
	20	0.01 »	5.40				1.12
	20	0.03 »	5.19				1.52
	20	0.1 »	4.97				2.01
A 865	2.5	H_2O	4.38	656	344	6.21	0.79
	5	»	4.16	1 350	736	13.3	1.12
	* 9.25	»	4.21	1 960	1 080	19.5	1.29
	10	»	3.96	2 590	1 470	26.6	1.42
	20	»	3.74	4 870	2 910	52.5	1.72
	10	0.003-n. $CaCl_2$	3.91	2 830	1 620	29.3	1.47
	10	0.01 »	3.80				1.56
	10	0.03 »	3.64				1.75
	10	0.1 »	3.48				2.10
A 884	5	H_2O	5.97	15.2	7.3	0.132	—0.88
	10	»	5.90	25.4	12.3	0.222	—0.65
	20	»	5.79	40.8	19.8	0.36	—0.44
	* 24.5	»	5.85	57	28	0.50	—0.30
	40	»	5.71	69	34	0.61	—0.21
	80	»	5.66	95	47	0.84	—0.08
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.29				0.52
	20	0.01 »	5.02				1.02
	20	0.03 »	4.85				1.48
	20	0.1 »	4.67				2.00
A 887	5	H_2O	6.00	13.5	6.5	0.117	—0.93
	10	»	5.93	16.6	8.0	0.145	—0.84
	20	»	5.90	27.1	13.1	0.236	—0.63
	* 30.8	»	6.12	43.2	21.0	0.38	—0.42
	40	»	5.88	46.4	22.6	0.41	—0.39
	80	»	5.92	72	35.5	0.64	—0.19
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.50	323	164	2.96	0.51
	20	0.01 »	5.27				1.01
	20	0.03 »	5.14				1.48
	20	0.1 »	4.90				2.00
A 903	5	H_2O	5.80	15.6	7.5	0.134	—0.87
	10	»	5.68	24.2	11.7	0.210	—0.68
	20	»	5.56	37.1	18.0	0.325	—0.49
	* 23.3	»	5.63	53.2	26.0	0.47	—0.33
	40	»	5.48	60	29.4	0.53	—0.28
	80	»	5.40	100	49.5	0.89	—0.05
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.07	320	163	2.94	0.52
	20	0.01 »	4.87				1.01
	20	0.03 »	4.64				1.48
	20	0.1 »	4.43				2.00
A 916 (1. IX. 1926)	5	H_2O	5.80	11.4	5.5	0.100	—1.00
	10	»	5.74	16.2	7.8	0.141	—0.85
	20	»	5.59	25.0	12.1	0.22	—0.66
	* 23.8	»	5.65	41.2	20.0	0.36	—0.44
	40	»	5.48	39.1	19.0	0.34	—0.47
	80	»	5.41	57	28.0	0.50	—0.30
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.08	308	156	2.81	0.51
	20	0.01 »	4.82				1.01

1	2	3	4	7	6	7	8
A 916	20	0.03-n. $CaCl_2$	4.59				1.48
(Forts.)	20	0.1 »	4.44				2.00
A 916	20	H_2O	5.39	48	23.4	0.42	—0.38
(9. IV. 1927)	20	0.001-n. HCl	5.14	141	71	1.28	0.11
	20	0.005-n. HCl	4.52	528	274	4.94	0.69
A 944	10	H_2O	5.36	260	131	2.36	0.37
	10	0.003-n. $CaCl_2$	5.12	555	289	5.21	0.73
	10	0.01 »	4.87				1.09
	10	0.03 »	4.67				1.51
	10	0.1 »	4.47				2.01
A 975	25.8	H_2O	5.64	52.4	25.6	0.46	—0.34
	25.8	0.003-n. $CaCl_2$	5.12				0.54
	25.8	0.01 »	4.86				1.02
	25.8	0.03 »	4.62				1.48
	25.8	0.1 »	4.45				2.00
A 994	20	H_2O	5.76	68	33.4	0.60	—0.22
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.32	341	174	3.14	0.56
	20	0.01 »	5.08				1.03
	20	0.03 »	4.88				1.49
	20	0.1 »	4.65				2.00
A 1059	5	H_2O	4.71	297	150	2.71	0.43
	10	»	4.48	567	295	5.32	0.73
	* 18.0	»	4.46	847	449	8.11	0.91
	20	»	4.30	1 032	554	10.0	1.00
	40	»	4.20	1 930	1 065	19.2	1.28
	80	»	4.07	3 600	2 100	38.0	1.58
	20	0.003-n. $CaCl_2$	4.23	1 300	708	12.8	1.11
	20	0.01 »	4.09				1.30
	20	0.03 »	3.96				1.60
	20	0.1 »	3.84				2.05
A 1087	5	H_2O	5.64	11.4	5.5	0.099	—1.00
(26. VIII. 1926)	10	»	5.52	18.6	9.0	0.162	—0.79
	20	»	5.42	27.1	13.1	0.24	—0.62
	* 24.0	»	5.39	24.8	12.0	0.22	—0.66
	40	»	5.35	43.4	21.1	0.38	—0.42
	80	»	5.34	64.2	31.5	0.56	—0.25
	20	0.003-n. $CaCl_2$	4.86	315	160	2.89	0.51
	20	0.01 »	4.59				1.01
	20	0.03 »	4.38				1.48
	20	0.1 »	4.26				2.00
A 1087	20	H_2O	5.38	52.4	25.6	0.46	—0.34
(9. IV. 1927)	20	0.001-n. HCl	4.97	144	72	1.30	0.11
	20	0.005-n .HCl	4.26	530	275	4.96	0.70
A 1094	2.5	H_2O	4.18	193	97	1.75	0.24
	5	»	3.94	313	159	2.87	0.46
	10	»	3.73	629	329	5.93	0.77
	* 11.5	»	3.81	700	345	6.24	0.79
	20	»	3.56	1 210	653	11.8	1.07
	10	0.003-n. $CaCl_2$	3.57	874	464	8.38	0.95
	10	0.01 »	3.36				1.20
	10	0.03 »	3.14				1.55
	10	0.1 »	2.94				2.03

1	2	3	4	5	6	7	8
A 1103	10	H_2O	5.51	157	79	1.43	0.15
	10	0.003-n. $CaCl_2$	5.25	445	230	4.15	0.64
	10	0.01 »	5.07				1.06
	10	0.03 »	4.87				1.50
	10	0.1 »	4.64				2.01
A 1106	5	H_2O	4.74	950	507	9.1	0.96
	10	»	4.53	1 860	1 020	18.4	1.27
	* 14.2	»	4.60	2 400	1 360	24.5	1.39
	20	»	4.35	3 560	2 080	37.5	1.57
	40	»	4.21	6 320	3 890	70.2	1.85
	60	»	4.10	9 440	6 210	112.0	2.05
	20	0.003-n. $CaCl_2$	4.28	3 790	2 220	40.1	1.61
	20	0.01 »	4.17				1.70
	20	0.03 »	4.02				1.83
	20	0.1 »	3.84				2.14
A 1153	2.5	H_2O	5.95	56	27.4	0.49	—0.31
	5	»	5.82	102	50.5	0.91	—0.04
	10	»	5.74	147	74	1.33	0.12
	* 10.5	»	6.04	138	69	1.25	0.10
	20	»	5.60	250	126	2.26	0.35
	10	0.003-n. $CaCl_2$	5.42	445	230	4.15	0.64
	10	0.01 »	5.22				1.05
	10	0.03 »	5.02				1.50
	10	0.1 »	4.81				2.01
A 1274 [1]	5	H_2O	7.3	38.1	18.5	0.33	—0.48
	10	»	7.35	70	34.4	0.62	—0.21
	20	»	$\leq$ 7.4	103	51	0.92	—0.04
	40	»	7.4	163	82	1.48	0.17
	80	»	$\geq$ 7.4	262	132	2.38	0.38
	20	0.003-n. $CaCl_2$	7.2	365	187	3.38	0.59
	20	0.01 »	7.0				1.04
	20	0.03 »	6.9				1.49
	20	0.1 »	6.8				2.00
A 1468	5	H_2O	6.17	38.3	18.6	0.34	—0.47
	10	»	6.04	66	32.4	0.58	—0.24
	20	»	5.95	107	53	0.95	—0.02
	* 24.0	»	5.90	123	61	1.10	0.04
	40	»	5.83	173	87	1.56	0.19
	80	»	5.70	293	148	2.67	0.43
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.62	399	205	3.70	0.60
	20	0.01 »	5.44				1.04
	20	0.03 »	5.21				1.49
	20	0.1 »	4.98				2.00
B 238 Frisch	7.35	H_2O	5.01	129	64	1.15	0.06
	7.35	0.003-n. $CaCl_2$	4.72	418	215	3.88	0.61
	7.35	0.01 »	4.53	1 015	544	9.81	1.05
	7.35	0.03 »	4.27				1.49
	7.35	0.1 »	4.07				2.00
B 238 Trocken	4	H_2O	5.31	85	42	0.75	—0.13
	7.35	»	5.14	132	66	1.19	0.07
	15	»	4.98	214	108	1.94	0.29
	30	»	4.70	455	235	4.24	0.63
	7.35	0.003-n. $CaCl_2$	4.71	431	222	4.00	0.62
	7.35	0.01 »	4.39				1.05
	7.35	0.03 »	4.20				1.49
	7.35	0.1 »	3.97				2.01

[1]) Der pH wurde kolorimetrisch bestimmt.

1	2	3	4	5	6	7	8
Frisch	19.9	H_2O	5.89	237	119	2.15	0.33
	5	»	6.24	74	36.5	0.66	—0.18
B 453	10	»	6.18	140	70	1.26	0.10
	20	»	6.02	272	137	2.47	0.39
Trocken	40	»	5.92	503	261	4.71	0.67
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.86	566	295	5.32	0.74
	20	0.01 »	5.69				1.10
	20	0.03 »	5.52				1.51
	20	0.1 »	5.28				2.02
Frisch	25.7	H_2O	5.25	148	74	1.34	0.13
	5	»	5.56	29.3	14.2	0.26	—0.59
B 454	10	»	5.47	57	27.9	0.50	—0.30
	20	»	5.39	113	56	1.00	0.00
Trocken	40	»	5.23	212	107	1.93	0.29
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.10	382	196	3.54	0.60
	20	0.01 »	4.88				1.04
	20	0.03 »	4.63				1.49
	20	0.1 »	4.47				2.00
Frisch	23.6	H_2O	5.29	262	132	2.38	0.38
	5	»	5.63	71	35	0.63	—0.20
B 455	10	»	5.47	132	66	1.19	0.08
	20	»	5.34	236	119	2.15	0.33
Trocken	40	»	5.20	423	218	3.94	0.59
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.15	511	265	4.78	0.71
	20	0.01 »	4.92				1.08
	20	0.03 »	4.79				1.51
	20	0.1 »	4.62				2.01
Frisch	17.8	H_2O	6.00	193	97	1.75	0.24
	5	»	6.12	117	58	1.05	0.02
B 456	10	»	6.06	215	108	1.95	0.29
	20	»	5.95	375	192	3.47	0.54
Trocken	40	»	5.84	675	354	6.40	0.81
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.82	643	337	6.08	0.81
	20	0.01 »	5.62				1.13
	20	0.03 »	5.42				1.52
	20	0.1 »	5.16				2.02
Frisch	3.75	H_2O	4.10	99	49	0.88	—0.06
	2.5	»	4.19	58.3	28.6	0.52	-0.28
B 457	5	»	4.04	129	64	1.15	0.06
	10	»	3.80	250	126	2.27	0.36
Trocken	5	0.003-n. $CaCl_2$	3.37	481	249	4.49	0.62
	5	0.01 »	3.10				1.05
	5	0.03 »	2.90				1.49
	5	0.1 »	2.74				2.00
Frisch	7.9	H_2O	5.17	167	84	1.52	0.18
	2.5	»	5.34	93	46	0.83	—0.08
B 458	5	»	5.23	140	70	1.26	0.10
	10	»	5.11	230	116	2.09	0.32
Trocken	20	»	4.98	441	227	4.10	0.61
	10	0.003-n. $CaCl_2$	4.92	500	259	4.67	0.71
	10	0.01 »	4.72				1.08
	10	0.03 »	4.51				1.51
	10	0.1 »	4.28				2.01

1	2	3	4	5	6	7	8
B 459 Frisch	19.8	H_2O	4.69	260	131	2.36	0.37
Trocken	5	»	5.05	81	40	0.71	—0.15
	10	»	4.93	143	72	1.29	0.11
	20	»	4.85	234	118	2.12	0.33
	40	»	4.77	384	197	3.56	0.55
	20	0.003-n. $CaCl_2$	4.63	514	267	4.81	0.71
	20	0.01 »	4.43				1.08
	20	0.03 »	4.26				1.51
	20	0.1 »	4.08				2.01
B 460 Frisch	21.0	H_2O	4.44	115	57	1.03	0.01
Trocken	10	»	4.53	92	45.5	0.82	—0.09
	20	»	4.36	129	64	1.15	0.06
	40	»	4.22	207	104	1.88	0.27
	80	»	4.09	334	170	3.07	0.49
	20	0.003-n. $CaCl_2$	4.05	427	220	3.97	0.62
	20	0.01 »	3.87				1.05
	20	0.03 »	3.76				1.49
	20	0.1 »	3.72				2.00
B 461 Frisch	20.6	H_2O	4.55	234	118	2.13	0.33
Trocken	5	»	4.76	114	56.5	1.01	0.00
	10	»	4.67	207	104	1.88	0.27
	20	»	4.58	350	179	3.23	0.51
	40	»	4.51	583	304	5.48	0.74
	20	0.003-n. $CaCl_2$	4.47	615	321	5.79	0.79
	20	0.01 »	4.30				1.12
	20	0.03 »	4.12				1.52
	20	0.1 »	3.95				2.01
B 462 Frisch	23.8	H_2O	3.80	234	118	2.13	0.33
Trocken	5	»	4.12	99	49	0.88	—0.06
	10	»	3.98	161	81	1.46	0.16
	20	»	3.88	249	125	2.25	0.35
	40	»	3.78	416	214	3.86	0.59
	20	0.003-n. $CaCl_2$	3.74	508	263	4.74	0.72
	20	0.01 »	3.57				1.09
	20	0.03 »	3.51				1.51
	20	0.1 »	3.48				2.01
B 463 Frisch	21.5	H_2O	4.56	208	105	1.90	0.28
Trocken	5	»	4.93	92	45.5	0.82	—0.09
	10	»	4.78	162	81	1.46	0.16
	20	»	4.67	282	142	2.56	0.41
	40	»	4.58	489	253	4.56	0.66
	20	0.003-n. $CaCl_2$	4.49	569	297	5.30	0.74
	20	0.01 »	4.29				1.10
	20	0.03 »	4.14				1.51
	20	0.1 »	4.03				2.01
B 464 Frisch	20.0	H_2O	4.49	97	48	0.87	—0.06
Trocken	10	»	4.40	88	43.5	0.78	—0.11
	20	»	4.31	135	68	1.23	0.09
	40	»	4.24	194	98	1.77	0.25
	80	»	4.15	283	143	2.58	0.41
	20	0.003-n. $CaCl_2$	4.00	428	220	3.97	0.63
	20	0.01 »	3.86				1.05
	20	0.03 »	3.76				1.50
	20	0.1 »	3.73				2.01

1	2	3	4	5	6	7	8
B 465 Frisch	25.6	H_2O	5.57	93	46	0.83	—0.08
B 465 Trocken	10	»	5.66	73	36	0.65	—0.19
	20	»	5.57	113	56	1.01	0.00
	40	»	5.44	183	92	1.66	0.22
	80	»	5.31	257	130	2.35	0.37
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.21	419	216	3.90	0.60
	20	0.01 »	4.97				1.04
	20	0.03 »	4.76				1.49
	20	0.1 »	4.56				2.00
B 466 Frisch	22.7	H_2O	5.62	57.0	27.9	0.50	—0.30
B 466 Trocken	10	»	5.50	27.4	13.3	0.24	—0.62
	20	»	5.42	41.8	20.3	0.37	—0.43
	40	»	5.35	63	31	0.56	—0.25
	80	»	5.28	109	54	0.97	—0.01
	20	0.003-n. $CaCl_2$	4.95	351	179	3.23	0.53
	20	0.01 »	4.69				1.02
	20	0.03 »	4.50				1.48
	20	0.1 »	4.37				2.00
B 467 Frisch	25.5	H_2O	6.01	97	48	0.87	—0.06
B 467 Trocken	10	»	6.13	58.3	28.5	0.51	—0.29
	20	»	6.00	93	46	0.83	—0.08
	40	»	5.88	159	80	1.45	0.16
	80	»	5.87	269	136	2.45	0.39
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.66	395	203	3.67	0.58
	20	0.01 »	5.48				1.03
	20	0.03 »	5.22				1.49
	20	0.1 »	5.04				2.00
B 468 Frisch	26.5	H_2O	5.46	107	53	0.96	—0.02
B 468 Trocken	5	»	5.66	33.8	16.4	0.30	—0.52
	10	»	5.53	54.3	26.5	0.48	—0.32
	20	»	5.41	89	44	0.79	0.10
	40	»	5.30	139	70	1.26	0.10
	20	0.003-n. $CaCl_2$	5.04	383	196	3.54	0.58
	20	0.01 »	4.79				1.03
	20	0.03 »	4.62				1.49
	20	0.1 »	4.42				2.00
B 533	5	H_2O	7.50	25.3	12.2	0.22	—0.66
	10	»	7.52	38.1	18.5	0.33	—0.48
	20	»	7.54	62	30.4	0.55	—0.26
	40	»	7.56	111	55	0.99	—0.00
	20	0.003-n. $CaCl_2$	7.12	366	187	3.38	0.55
	20	0.01 »	6.93				1.02
	20	0.03 »	6.76				1.48
	20	0.1 »	6.56				2.00
T 1 a Frisch	10.4	H_2O	5.51	91	45	0.81	—0.09
	104	»	5.45	412	212	3.82	0.58
	10.4	0.003-n. $CaCl_2$	5.33				0.58
	10.4	0.01 »	5.11				1.03
	10.4	0.03 »	4.93				1.49
	10.4	0.1 »	4.64				2.00
T 1 a Trocken	10.4	H_2O	5.87	57	28	0.50	—0.30
	10.4	0.003-n. $CaCl_2$	5.51	349	178	3.21	0.54
	10.4	0.01 »	5.22				1.02
	10.4	0.03 »	4.99				1.48
	10.4	0.1 »	4.89				2.00

1		2	3	4	5	6	7	8
T 1 b	Frisch	10.8	H_2O	5.85	189	95	1.71	0.23
		21.6	»	5.70	280	141	2.54	0.40
		43.2	»	5.52	578	301	5.42	0.73
		21.6	0.003-n. $CaCl_2$	5.59	612	320	5.77	0.74
		21.6	0.01 »	5.25				1.10
		21.6	0.03 »	5.09				1.51
		21.6	0.1 »	4.95				2.01
	Trocken	21.6	H_2O	5.59	258	130	2.35	0.37
		21.6	0.003-n. $CaCl_2$	5.44	542	282	5.09	0.73
		21.6	0.01 »	5.36				1.09
		21.6	0.03 »	5.16				1.51
		21.6	0.1 »	4.93				2.01
T 2 a	Frisch	9.2	H_2O	6.09	73	36	0.65	—0.19
		9.2	0.003-n. $CaCl_2$	5.45				0.56
		9.2	0.01 »	5.28				1.03
		9.2	0.03 »	4.95				1.49
		9.2	0.1 »	4.84				2.00
	Trocken	9.2	H_2O	5.94	124	62	1.12	0.05
		9.2	0.003-n. $CaCl_2$	5.51	369	189	3.41	0.61
		9.2	0.01 »	5.24				1.05
		9.2	0.03 »	4.95				1.49
		9.2	0.1 »	4.86				2.00
T 2 b	Frisch	20.4	H_2O	6.28	75	37	0.66	—0.18
		20.4	0.003-n. $CaCl_2$	5.73				0.56
		20.4	0.01 »	5.44				1.03
	Trocken	20.0	H_2O	6.09	69	34	0.61	—0.21
		20.0	0.003-n. $CaCl_2$	5.71	371	190	3.43	0.56
		20.0	0.01 »	5.48	1 080	580	10.5	1.03
T 3 a	Frisch	11.4	H_2O	5.78	71	35	0.63	—0.20
		11.4	0.003-n. $CaCl_2$	5.49	365	187	3.38	0.56
		11.4	0.01 »	5.10				1.03
		11.4	0.03 »	4.86				1.49
		11.4	0.1 »	4.72				2.00
	Trocken	3.0	H_2O	6.08	31.8	15.4	0.28	—0.56
		11.4	»	5.97	68	33.4	0.60	—0.22
		30	»	5.72	163	82	1.48	0.17
		100	»	5.46	472	244	4.40	0.64
		11.4	0.003-n. $CaCl_2$	5.41	380	195	3.52	0.56
		11.4	0.01 »	5.10				1.03
		11.4	0.03 »	4.98				1.49
		11.4	0.1 »	4.80				2.00
T 3 b	Frisch	25.0	H_2O	5.89	42	20.4	0.37	—0.44
		25.0	0.003-n. $CaCl_2$	5.28	363	186	3.36	0.53
		25.0	0.01 »	4.94				1.02
	Trocken	25.0	H_2O	5.92	68	33.4	0.60	—0.22
		25.0	0.003-n. $CaCl_2$	5.30	363	186	3.36	0.56
		25.0	0.01 »	5.03	1 090	586	10.6	1.03
T 4 a	Frisch	6.8	H_2O	4.80	50	24.6	0.44	—0.36
		6.8	0.003-n. $CaCl_2$	4.33	321	163	2.95	0.54
		6.8	0.01 »	4.04				1.02
		6.8	0.03 »	3.81				1.48
		6.8	0.1 »	3.70				2.00

1		2	3	4	5	6	7	8
T 4 a	Trocken	6.8	H_2O	4.84	73	36	0.65	—0.19
		6.8	0.003-n. $CaCl_2$	4.35	358	183	3.31	0.56
		6.8	0.01 »	4.06				1.03
		6.8	0.03 »	3.84				1.49
		6.8	0.1 »	3.71				2.00
T 4 b	Frisch	13.2	H_2O	5.32	37	18	0.32	—0.49
		13.2	0.003-n. $CaCl_2$	4.69	355	181	3.27	0.52
		13.2	0.01 »	4.42				1.01
	Trocken	13.2	H_2O	5.22	71	35	0.62	-0.21
		13.2	0.003-n. $CaCl_2$	4.70	378	194	3.50	0.56
		13.2	0.01 »	4.47	1 090	586	10.6	1.03
T 5 a	Frisch	10.5	H_2O	6.08	60	29.4	0.53	—0.28
		10.5	0.003-n. $CaCl_2$	5.73	378	194	3.50	0.55
		10.5	0.01 »	5.65				1.02
		10.5	0.03 »	5.65				1.48
		10.5	0.1 »	5.40				2.00
	Trocken	10.5	H_2O	6.20	41	19.9	0.36	—0.44
		10.5	0.003-n. $CaCl_2$	5.81	347	177	3.20	0.53
		10.5	0.01 »	5.57				1.02
		10.5	0.03 »	5.38				1.48
		10.5	0.1 »	5.21				2.00
T 5 b	Frisch	21.7	H_2O	6.61	59	28.9	0.52	—0.28
		21.7	0.003-n. $CaCl_2$	6.19				0.55
		21.7	0.01 »	5.95				1.02
	Trocken	20.0	H_2O	6.53	61	30	0.54	—0.27
		20.0	0.003-n. $CaCl_2$	6.05	372	191	3.45	0.55
		20.0	0.01 »	5.86	1 090	586	10.6	1.02
T 6 a	Frisch	10.3	H_2O	6.49	81	40	0.72	—0.14
		10.3	0.003-n. $CaCl_2$	6.38	328	167	3.02	0.57
		10.3	0.01 »	6.05				1.03
		10.3	0.03 »	5.97				1.49
		10.3	0.1 »	5.91				2.00
	Trocken	3.0	H_2O	6.49	56	27.4	0.49	—0.31
		10.3	»	6.38	81	40	0.72	—0.14
		30	»	6.32	155	78	1.41	0.85
		100	»	6.38	312	158	2.85	0.45
		10.3	0.003-n. $CaCl_2$	5.99	384	197	3.56	0.57
		10.3	0.01 »	5.90				1.03
		10.3	0.03 »	5.73				1.49
		10.3	0.1 »	5.59				2.00
T 6 b	Frisch	20.6	H_2O	7.18	213	108	1.95	0.29
		20.6	0.003-n. $CaCl_2$	7.02				0.69
		20.6	0.01 »	6.93				1.08
	Trocken	20.0	H_2O	7.20	256	129	2.33	0.37
		20.0	0.003-n. $CaCl_2$	7.05	532	276	4.98	0.73
		20.0	0.01 »	6.92	1 210	652	11.8	1.09
T 7 a	Frisch	9.7	H_2O	4.12	55	26.9	0.48	—0.32
		9.7	0.003-n. $CaCl_2$	3.50	392	201	3.63	0.54
		9.7	0.01 »	3.25				1.02
		9.7	0.03 »	3.10				1.48
		9.7	0.1 »	3.03				2.00

1	2	3	4	5	6	7	8
T 7 a Trocken	9.7	H_2O	3.98	101	50	0.90	—0.05
	9.7	0.003-n. $CaCl_2$	3.56	333	170	3.07	0.59
	9.7	0.01 »	3.33				1.04
	9.7	0.03 »	3.16				1.49
	9.7	0.1 »	3.04				2.00
T 7 b Frisch	13.4	H_2O	4.17	48	23.4	0.42	—0.38
	13.4	0.003-n. $CaCl_2$	3.60	330	168	3.03	0.53
	13.4	0.01 »	3.38	1 020	547	9.86	1.02
T 7 b Trocken	13.4	H_2O	4.11	78	38.5	0.69	—0.16
	13.4	0.003-n. $CaCl_2$	3.64	391	200	3.61	0.57
	13.4	0.01 »	3.41	1 080	582	10.5	1.03
T 8 Frisch	13.7	H_2O	6.02	33.0	16.0	0.29	—0.54
	13.7	0.003-n. $CaCl_2$	5.09	338	172	3.10	0.52
	13.7	0.01 »	4.89				1.01
	13.7	0.03 »	4.72				1.48
	13.7	0.1 »	4.68				2.00
T 8 Trocken	5	H_2O	6.07	21.7	10.5	0.19	—0.72
	13.7	»	6.00	29.0	14.0	0.25	—0.60
	30	»	5.84	51	24.9	0.45	—0.35
	13.7	0.003-n. $CaCl_2$	5.33	278	140	2.53	0.51
	13.7	0.01 »	5.07				1.01
	13.7	0.03 »	4.91				1.48
	13.7	0.1 »	4.68				2.00
T 9 Frisch	9.9	H_2O	5.26	53	25.9	0.47	—0.33
	9.9	0.003-n. $CaCl_2$	4.93	347	177	3.20	0.54
	9.9	0.01 »	4.53				1.02
	9.9	0.03 »	4.34				1.48
	9.9	0.1 »	4.15				2.00
T 9 Trocken	9.9	H_2O	5.19	53	25.9	0.47	—0.33
	9.9	0.003-n. $CaCl_2$	4.77	297	150	2.71	0.54
	9.9	0.01 »	4.65				1.02
	9.9	0.03 »	4.38				1.48
	9.9	0.1 »	4.20				2.00
T 10 Frisch	10.1	H_2O	5.30	119	59	1.07	0.03
	10.1	0.003-n. $CaCl_2$	4.93	412	212	3.83	0.61
	10.1	0.01 »	4.72				1.04
	10.1	0.03 »	4.30				1.49
	10.1	0.1 »	4.07				2.00
T 10 Trocken	5	H_2O	5.31	65	32	0.57	—0.24
	10.1	»	5.02	121	60	1.08	0.03
	20	»	4.98	171	86	1.55	0.19
	40	»	4.78	315	160	2.89	0.46
	10.1	0.003-n. $CaCl_2$	4.62	390	200	3.61	0.61
	10.1	0.01 »	4.50				1.04
	10.1	0.03 »	4.27				1.49
	10.1	0.1 »	4.08				2.00
T 11 Frisch	7.6	H_2O	6.97	128	64	1.15	0.06
T 11 Trocken	5	»	6.92	95	47	0.85	—0.07
	10	»	6.91	153	77	1.39	0.14
	20	»	6.86	277	140	2.53	0.40
	40	»	6.88	480	248	4.48	0.65
	10	0.003-n. $CaCl_2$	6.72	464	240	4.33	0.64
	10	0.01 »	6.51	1 160	625	11.3	1.06
	10	0.03 »	6.33				1.50
	10	0.1 »	6.12				2.01

1	2	3	4	5	6	7	8
A 367 (Bei 105°C getrocknet)	20 20 20	H_2O 0.01-n. $CaCl_2$ 0.1 »	5.36 5.02 4.94	37	18	0.325	—0.49 1.01 2.00
A 730 (Bei 105°C getrocknet)	20 20 20	H_2O 0.01-n. $CaCl_2$ 0.1 »	5.03 4.86 4.86	28.2	13.6	0.245	—0.61 1.01 2.00
A 916 (Bei 105°C getrocknet)	20 20 20	H_2O 0.01-n. $CaCl_2$ 0.1 »	5.22 4.50 4.34	79	39	0.70	—0.16 1.03 2.00
A 1087 (Bei 105°C getrocknet)	20 20 20	H_2O 0.01-n. $CaCl_2$ 0.1 »	4.69 4.36 4.10	175	88	1.59	0.20 1.06 2.01

LITERATURVERZEICHNIS.

Abkürzungen:

Groninger Verhandlungen = Verhandlungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft. Groningen, 1926 u. 1927.
J. Agr. Res. = Journal of Agricultural Research.
J. Agr. Sci. = The Journal of Agricultural Science.
L. V.-St. = Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen.
Z. Pfl. D. = Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde. A. Wissenschaftlicher Teil.

AARNIO, B. **1927** — Influence of adsorbed ions on soil reaction (Bull. of the Agrogeol. Instit. of Finland, **22**, p. 1—13).

—»— **1928** — Die Veränderung des Aziditätsgrades durch Trocknen der Bodenproben (Ibid., **26**, p. 1—11).

—»— **1929** — Werden die Bodenproben beim Trocknen saurer? (Z. Pfl. D., **14**, p. 37—39).

ANDEREGG, F. O. and R. P. LUTZ **1927** — A study of base exchange in soils with the aid of the quinhydrone electrode (Soil Science, **24**, p. 403—412).

ARND, TH. und W. HOFFMANN **1928** — Die Bestimmung des Reaktionszustandes von Moorböden (Z. Pfl. D., **10**, p. 219—232).

ARRHENIUS, OLOF **1922** — The potential acidity of soils (Soil Science, **14**, p. 223—232).

—»— **1925** — Die Einwirkung neutraler Salze auf die Bodenreaktion (Mitt. d. Intern. Bodenkundl. Gesellschaft, Neue Folge **1**, p. 25—35).

—»— **1926** — Kalkfrage, Bodenreaktion und Pflanzenwachstum. Leipzig, 1926, p. I—VII + 1—148 + 1 Taf.

BAVER, L. D. **1926** — The use of the quinhydrone electrode for measuring the hydrogen-ion concentration of soils (Soil Science, **21**, p. 167—179).

—»— **1927** — Factors affecting the hydrogen-ion concentration of soils (Soil Science, **23**, p. 399—414).

BERGMAN, G. K. **1916** — Den kemiska beskaffenheten af vattnet vid centrala vattenverk och vid grundvattentag i Finland (Teknikern, **26**, N:o 1016, p. 305—310). Helsingfors.

BIILMANN, EINAR **1924** — On the measurement of hydrogen-ion concentrations in soil by means of the quinhydrone electrode (J. Agr. Sci., **14**, p. 232—239).

—»— and S. TOVBORG-JENSEN **1927** — On the determination of the reaction of soils by means of the quinhydrone electrode (Groninger Verhandlungen, B, p. 236—274).

Blair, A. W. and A. L. Prince **1922** — Variation of nitrate nitrogen and pH values of soils from the nitrogen availability plots (Soil Science, **14,** p. 9—17 + 1 Taf.).

Bobko, E. W. und D. W. Druschinin **1925** — Einfluss einzelner Faktoren auf die Reaktion der Bodenlösung (Z. Pfl. D., **5,** p. 345—369).

Bradfield, Richard **1923** — The nature of the acidity of the colloidal clay of acid soils (Journ. Amer. Chem. Soc., **45,** p. 2669—2678).

Brenner, Widar **1924** — Über die Reaktion finnländischer Böden (Bull. of the Agrogeol. Instit. of Finland, **19,** p. 1—28).

—»— **1927** — Odlingsjordarnas reaktion i Finland (Bull. of the Agrogeol. Instit. of Finland, **21,** p. 1—137 + 2 Taf.).

—»— **1929** — Das angebliche Sauerwerden der Bodenproben beim Trocknen (Z. Pfl. D., **14,** p. 39—42).

Briggs, L. J. **1899** — Electrical instruments for determining the moisture, temperature, and soluble salt content for soils (U. S. Dept. Agric., Bureau of Soils, Bull. **15**). (Nach Verhandl. d. Alkali-Subkommission, A, Budapest, 1929).

Burd, John S. and J. C. Martin **1923** — Water displacement of soils and the soil solution (J. Agr. Sci., **13,** p. 265—295).

—»— **1924** — Secular and seasonal changes in the soil solution (Soil Science, **18,** p. 151—167).

Burgess, Paul S. **1922 a** — The hydrogen-ion concentration of soils as affected by drying (Science, **55,** p. 647—648). (Nach Rost und Fieger 1923).

—»— **1922 b** — The soil solution, extracted by Lipman's direct-pressure method, compared with 1 : 5 water extracts (Soil Science, **14,** p. 191—212 + 2 Taf.).

—»— **1924** — The effect on present soil reaction of long-continued applications of equivalent amounts of high calcium and high magnesium limes (Soil Science, **18,** p. 169—172).

Carleton, Everett A. **1923** — A comparison of the Jones calcium acetate method for lime requirement with the hydrogen-ion concentration of some Quebec soils (Soil Science, **16,** p. 79—90).

Christensen, Harald R. **1923** — Untersuchungen über einige neuere Methoden zur Bestimmung der Reaktion und des Kalkbedürfnisses des Erdbodens (Int. Mitt. f. Bodenk., **13,** p. 116—146).

—»— und S. Tovborg Jensen **1924** — Untersuchungen bezüglich der zur Bestimmung der Bodenreaktion benutzten elektrometrischen Methoden (Int. Mitt. f. Bodenk., **14,** p. 1—26).

—»— **1926** — On the quantitative determination of the lime requirement of the soil (Groninger Verhandlungen, A, p. 94—115).

Clark, Norman Ashwell and Emerson R. Collins **1927** — The quinhydrone electrode and the soil reaction (Soil Science, **24,** p. 453—463).

Comber, N. M. **1926** — The action of non-diffusible ions in soil phenomena (Groninger Verhandlungen, A, p. 43—45).

Crowther, Edward M. **1925** — Studies on soil reaction. III. The determination of the hydrogen ion concentration of soil suspensions by means of the hydrogen electrode (J. Agr. Sci., **15,** p. 201—221).

Daikuhara, G. **1914** — Ueber saure Mineralböden (Bull. of the Imperial Central Agricultural Experiment Station, Japan, **2,** p. 1—40 + 1 Taf.).

DAVIS, R. O. E. and H. BRYAN 1910 — The electrical bridge for the determination of soluble salts in soils (U. S. Dept. Agric., Bureau of Soils, Bull. 61). (Nach Verhandl. d. Alkali-Subkommission, A, Budapest, 1929).

DONNAN, FREDERICK GEORG 1911 — Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten. Ein Beitrag zur physikalisch-chemischen Physiologie (Zeitschr. f. Elektrochemie, **17**, p. 572—581).

—»— and WILLIAM EDWARD GARNER **1919** — Equilibria across a copper ferrocyanide and an amyl alcohol membrane (Journ. Chem. Soc. London, **115**, p. 1313—1328).

ERDMAN, L. W. **1921** — The effect of gypsum on the soil reaction (Soil Science, **12**, p. 433—448).

EUCKEN, A. **1928** — Zur Theorie des Ladungswechsels kolloider Teilchen (Zeitschr. f. physikal. Chemie, B, **1**, p. 375—378).

FODOR, ANDOR **1925** — Die Grundlagen der Dispersoidchemie. Dresden u. Leipzig, 1925, p. I—VIII + 1 — 280.

GEDROIZ, K. K. **1926** — Chemische Bodenanalyse. Berlin, 1926, p. I—XII — 1—245.

GILLESPIE, LOUIS J. and LEWIS A. HURST **1918** — Hydrogen-ion concentration — soil type — common potato scab (Soil Science, **6**, p. 219—236).

GOUY **1910** — Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte (Journal de Physique, 4[e] série, **9**, p. 457—468).

GÜNTELBERG, E. und E. SCHIÖDT **1928** — Über den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions und Bicarbonations in Kaliumchlorid- und konzentrierten Natriumchloridlösungen, sowie über die Dissoziationskonstanten einiger Indikatoren in diesen Lösungen (Zeitschr. f. physikal. Chemie, **135**, p. 393—443).

GUSTAFSON, A. F. **1922** — The effect of drying soils on the water-soluble constituents (Soil Science, **13**, p. 173—213).

HABER, HERMANN **1925** — Beitrag zur Kenntnis der Flockung und Adsorption hydrophober Sole. Inaugural-Dissertation. Berlin, 1925, p. 1—62.

HAGER, G. **1925 a** — Zur Aziditätsbestimmung der Mineralböden (Z. Pfl. D., **4**, p. 159—177).

—»— **1925 b** — Das Wesen, die Bedeutung und die Bestimmungsmethoden der Bodenazidität (Z. Pfl. D., **4**, 227—228).

HARDY, F. and A. H. LEWIS **1929** — A rapid electrometric method for measuring »lime requirements» of soils (J. Agr. Sci., **19**, p. 17—25).

HARRIS, J. ARTHUR **1926** — The relationship between the concentration of the soil solution and the physicochemical properties of the leaf-tissue fluids of Egyptian and Upland cotton (J. Agr. Res., **32**, p. 605—647).

HASENBÄUMER, J. **1920** — Die kolorimetrische Bestimmung der Bodensäure (L. V.-St., **95**, p. 106—115).

HIBBARD, P. L. **1923** — Comparison of the soil solution by displacement method and the water extract of alkali soils (Soil Science, **16**, p. 465—471).

HISSINK, D. J. **1922** — Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionsvorgänge im Boden (Int. Mitt. f. Bodenk., **12**, p. 81—172).

—»— **1927** — Die Bodenadsorption (Groninger Verhandlungen, B, p. 117—127).

—»— und JAC. VAN DER SPEK **1926 a** — Die pH Bestimmung des Bodens nach der Biilmann'schen Chinhydronmethode (Groninger Verhandlungen, A, p. 29—40).

HISSINK, D. J. und JAC. VAN DER SPEK **1926 b** — Über Titrationskurven von Humusböden (Groninger Verhandlungen, A, p. 72—93).

HUDIG, J. **1926** — Über die kwantitative Bestimmung der Kalkbedürftigkeit der Humus-Sandböden (Groninger Verhandlungen, A, p. 116—125).

—»— und W. STURM **1919** — Das Messen von Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen in Bodenextrakten und Bodensuspensionen (Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations, **23**). (Ref.: Biedermann's Zentralbl., 1921, **50**, p. 321—323).

JENNY, HANS **1927** — Kationen- und Anionenumtausch an Permutitgrenzflächen (Kolloidchemische Beihefte, **23**, p. 428—472).

JOFFE, J. S. and H. C. MCLEAN **1926** — Colloidal behavior of soils and soil fertility: II. The soil complex capable of base exchange and soil acidity (Soil Science, **21**, p. 181—195).

KAPPEN, H. **1916** — Studien an sauren Mineralböden aus der Nähe von Jena (L. V.-St., **88**, p. 13—104).

—»— **1917** — Zu den Ursachen der Azidität der durch Ionenaustausch sauren Böden (L. V.-St., **89**, p. 39—80).

—»— **1920** — Über die Aziditätsformen des Bodens und ihre pflanzenphysiologische Bedeutung (L. V.-St., **96**, p. 277—307).

—»— **1927** — Die Methoden zur Bestimmung der hydrolytischen Azidität und der Austauschazidität (Groninger Verhandlungen, B, p. 199—200).

—»— **1929** — Die Bodenazidität. Berlin, 1929, p. I—VII + 1—363 + 1 Taf.

—»— und R. W. BELING **1926** — Ueber die Chinhydronmethode und über die Beziehungen ihrer Resultate zu den Aziditätsformen der Böden (Z. Pfl. D., **6**, p. 1—26).

—»— und K. BOLLENBECK **1925** — Ueber die Bedeutung der Aziditätsformen der Böden für das Löslichwerden schwerlöslicher Phosphate (Z. Pfl. D., **4**, p. 1—29).

KELLEY, ARTHUR PIERSON **1923** — Soil acidity, an ecological factor (Soil Science, **16**, p. 41—54).

KNICKMANN, ERICH **1925** — Untersuchungen zur Frage der Bodenazidität (Z. Pfl. D., **5**, p. 1—92).

KOHLRAUSCH, FRIEDRICH **1908** — Über gesättigte wässerige Lösungen schwerlöslicher Salze (Zeitschr. f. physikal. Chemie, **64**, p. 129—169).

—»— und L. HOLBORN **1916** — Das Leitvermögen der Elektrolyte. 2. Auflage. Leipzig und Berlin, 1916, p. I—XV + 1—237 + 1 Taf.

KÖNIG, J. und J. HASENBÄUMER **1921** — Die Bedeutung neuer Bodenforschungen für die Landwirtschaft (Landw. Jahrb., **55**, p. 185—252).

—»— J. HASENBÄUMER und H. MEYERING **1911** — Bedeutung des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Leitfähigkeit für die Beurteilung des Bodens (L. V.-St., **74**, p. 1—56).

KOPPEL, MAX und K. SPIRO **1914** — Über die Wirkung von Moderatoren (Puffern) bei der Verschiebung des Säure-Basengleichgewichtes in biologischen Flüssigkeiten (Biochem. Zeitschr., **65**, p. 409—439).

KURZ, HERMAN **1923** — Hydrogen ion concentration in relation to ecological factors (The Botanical Gazette, **76**, p. 1—29).

LANGMUIR, IRVING **1917** — The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids (Journ. Amer. Chem. Soc., **39**, p. 1848—1906).

LEMMERMANN, O. 1926 — Zur Frage der Bestimmung und Bewertung der Bodenazidität (Groninger Verhandlungen, A, p. 14—17).

LIPMAN, J. G., A. L. PRINCE and A. W. BLAIR 1920 — The influence of varying amounts of sulfur in the soil, on crop yields, hydrogen-ion concentration, lime requirement and nitrate formation (Soil Science, 12, p. 197—207).

LOTTERMOSER, A. und A. ROTHE 1908 — Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges II. Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch amorphes Jodsilber (Zeitschr. f. physikal. Chemie, 62, p. 359—383).

MATTSON, SANTE 1927 a — The influence of the exchangeable bases on the colloidal behavior of soil materials (Proc. First Internat. Congr. Soil Sci. (1927), 2, p. 185—198). Washington, 1928.

—»— 1927 b — Anionic and cationic adsorption by soil colloidal materials of varying ($SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ratio (Ibid., p. 199—211).

—»— 1928 — The electrokinetic and chemical behavior of the alumino-silicates (Soil Science, 25, p. 289—311).

—»— 1929 a — The laws of soil colloidal behavior: I. (Soil Science, 28, p. 179—220).

—»— 1929 b — The laws of soil colloidal behavior: II. Cataphoresis, flocculation, and dispersion (Soil Science, 28, p. 373—409).

MEANS, T. H. 1899 — The soluble mineral matter of soils (U. S. Dept. Agr. Yearbook 1898, p. 495—504). (Nach Verhandl. d. Alkali-Subkommission, A, Budapest, 1929).

MEVIUS, WALTER 1927 — Reaktion des Bodens und Pflanzenwachstum (Naturwissenschaft und Landwirtschaft, Heft 11, p. 1—153). Freising-München, 1927.

MICHAELIS, LEONOR 1922 — Die Wasserstoffionenkonzentration. 2. Auflage, Teil I. Berlin, 1922, p. I—XII + 1—262.

—»— und M. MIZUTANI 1924 — Der Einfluss der Neutralsalze auf das Potential einer *HCl*-Lösung gegen die Wasserstoffelektrode (Zeitschr. f. physikal. Chemie, 112, p. 68—82).

MITSCHERLICH, EILHARD ALFRED 1907 — Eine chemische Bodenanalyse für pflanzenphysiologische Forschungen (Landw. Jahrb., 36, p. 309—369).

NEHRING, K. 1927 — Zur Bestimmung des p_H in Böden (L. V.-St., 105, p. 230—240).

NERNST, WALTHER 1926 — Theoretische Chemie. 11.—15. Auflage. Stuttgart, 1926, p. I—XVI + 1—927.

NIKLAS, H. und A. HOCK 1925 — Zur Frage der Austauschazidität der Böden und des Zusammenhanges zwischen Titrations- und aktueller Azidität (Z. Pfl. D., 5, p. 370—392).

ODÉN, SVEN 1919 — Die Huminsäuren. (Sonderausgabe aus Kolloidchemische Beihefte, 9, p. 1—199). Dresden und Leipzig, 1919.

—»— 1927 — Om jordens surhetsgrad, buffertverkan och kalkbehov (Meddelande N:o 318 från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet. Avdelningen för lantbrukskemi N:o 37, p. 1—88). Stockholm, 1927.

OLSEN, CARSTEN 1923 — Studies on the hydrogen ion concentration of the soil and its significance to the vegetation, especially to the natural distribution of plants (Comptes-rendus des travaux du Laboratoire Carlsberg, 15, p. 1—166). Copenhague, 1923.

PAGE, H. J. **1926** — The nature of soil acidity (Groninger Verhandlungen, A, p. 232—244).

PIERRE, W. H. **1925** — The H-ion concentration of soils as affected by carbonic acid and the soil-water ratio, and the nature of soil acidity as revealed by these studies (Soil Science, **20,** p. 285—305).

PRJANISCHNIKOW, N. D. (jun.) und E. K. LUKOWNIKOW **1928** — Ueber die Absorption von Aluminium und Eisen durch den Boden (Z. Pfl. D., **10,** p. 232—237).

PURANEN, U. H. **1928** — Vesiliuoksen hapetus-pelkistystilan esittäminen elektrometrisesti määrätyllä rH-arvolla (Suomen Kemistilehti — Acta Chemica Fennica, **1,** p. 12—15). Helsinki.

REMESOW, NIL P. **1929 a** — Über ungesättigte Böden (Z. Pfl. D., **13,** p. 228—242).

—»— **1929 b** — Die oxydierenden und reduzierenden Prozesse in dem Podsolboden (Z. Pfl. D., **15,** p. 34—44).

RHEINWALD, HANS **1928** — Untersuchungen über die Reaktion württenbergischer Waldböden. Inaugural-Dissertation. Berlin, 1928, p. 1—47.

ROST, CLAYTON O. and ERNEST A. FIEGER **1923** — Effect of drying and storage upon the hydrogen-ion concentration of soil samples (Soil Science, **16,** p. 121—126).

RUSSELL, EDWARD J. **1927** — Soil conditions and plant growth. 5. edition. London, 1927, p. I—VIII + 1—516.

SALMINEN, A. **1927** — A procedure for determining water-soluble electrolytes in soils (Proc. First Internat. Congr. Soil Sci. (1927), **2,** p. 326—333). Washington, 1928.

SALTER, R. M. and M. F. MORGAN **1923** — Factors effecting soil reaction (Journ. Phys. Chemistry, **27,** p. 117—140). (Nach CROWTHER 1925 und MEVIUS 1927).

SCHAY, G. **1927** — Über die Bestimmung der leichtlöslichen Salze in Alkaliböden mittels Leitfähigkeitsmessungen (Proc. First Internat. Congr. Soil Sci. (1927), **4,** p. 583—588). Washington, 1928.

SHARP, L. T. and D. R. HOAGLAND **1916** — Acidity and adsorption in soils as measured by the hydrogen electrode (J. Agr. Res., **7,** p. 123—145).

'SIGMOND, ALEXIUS VON **1910** — Methoden der Untersuchung sodahaltiger (Szik-) Böden im Felde (Comptes rendus de la première conférence internationale agrogéologique, p. 247—256). Budapest.

SWANSON, C. O. **1923** — Soil reaction in relation to calcium absorption (J. Agr. Res., **26,** p. 83—123). (Nach PIERRE 1925).

TACKE, BR. und TH. ARND **1926** — Erwiderung auf die Arbeit: »Molekularverhältnis, Bodenreaktion und Düngebedürftigkeit» von R. Ganssen (Z. Pfl. D., **7,** p. 17—21).

TERLIKOWSKI, F. **1927** — Zur Methodik der potentiometrischen pH-Bestimmung des Bodens (Groninger Verhandlungen, B, p. 151—155).

TERÄSVUORI, ARMO **1929** — Käsitteistä »maan happamuus» ja »maan pH». Mit deutschem Referat: Über die Begriffe »Bodenazidität» und »pH des Bodens» (Suomen Maataloustieteellisen Seuran Julkaisuja — Acta Agralia Fennica, **18,** p. 143—160).

TIDMORE, J. W. and F. W. PARKER **1924** — Methods of studying the strength of soil acids (Soil Science, **18,** p. 331—338).

TOVBORG JENSEN, S. **1924** — Ueber die Bestimmung der Pufferwirkung des Bodens (Int. Mitt. f. Bodenk., **14**, p. 112—130).

TRÉNEL, MAX **1924** — Darf die elektrometrische Bestimmung der Acidität von landwirtschaftlichen Kulturböden in chlorkaliumhaltiger Suspension erfolgen? (Int. Mitt. f. Bodenk., **14**, p. 137—145).

—»— **1925** — Kann aus der Reaktion chlorkaliumhaltiger Bodensuspensionen auf den »Kalkbedarf» des Bodens geschlossen werden? (Mitt. d. Internat. Bodenkundl. Gesellschaft, Neue Folge **1**, p. 215—221).

—»— **1927** — Die wissenschaftlichen Grundlagen der Bodensäurefrage und ihre Nutzanwendung in der praktischen Landwirtschaft. Berlin, 1927, p. 1—88 + 1 Taf.

TUORILA, PAULI **1926** — Maanparannuksen ja lannoituksen vaikutuksesta viljeltyjen soittemme happamuuteen ja tämän sekä maan kasvukunnon välisestä suhteesta (Suomen Suoviljelysyhdistyksen Vuosikirja, **30**, p. 97—145).

—»— **1928** — Wirkung der Kalziumkarbonat- und Schwefelsäurezugaben auf die Azidität von verschiedenen Torfarten (Wissenschaftliche Veröffentlichungen des Finnischen Moorkulturvereins, **8**, p. 1—75).

UHL, ALFRED **1927** — Über den Begriff der Pufferung in der Bodenkunde (Fortschritte der Landwirtschaft, **2**, p. 645—650).

VALMARI, J. ja ELLA EUROPAEUS **1917** — Sähkönjohtokyvyn määräämisen käyttö kemiallisissa maa-analyseissä (Teknillinen Aikakauslehti, **7**, p. 176—193.)

Verhandlungen der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft. Groningen, Teil A, 1926; Teil B, 1927.

VIRTANEN, A. I. **1923** — Bestämning av flyktiga fettsyror i bakteriekulturer (Meddelande N:o **242** från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet. Bakteriologiska Avdelningen N:o 28, p. 1—12). Stockholm.

WERNER, A. **1923** — Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie. 5. Auflage. Neu bearbeitet und neu herausgegeben von PAUL PFEIFFER. (Sammlung: Die Wissenschaft, Band **8**, p. I—XIV + 1—444). Braunschweig, 1923.

WHERRY, EDGAR T. **1920** — Determining soil acidity and alkalinity by indicators on the field (Journ. Wash. Acad. Sci., **10**, p. 217—). (Nach MEVIUS 1927).

WHITNEY, M. and T. H. MEANS **1897** — An electrical method of determining the soluble salt content of soils, with some results of investigations on the effect of water and soluble salts on the electrical resistance of soils (U. S. Dept. Agric., Bureau of Soils, Bull. 8). (Nach Verhandl. d. Alkali-Subkommission, A, Budapest, 1929).

WIEGNER, GEORG **1912** — Zum Basenaustausch in der Ackererde (Journal f. Landw., **60**, p. 197—222).

—»— und HANS JENNY **1927** — Ueber Basenaustausch an Permutiten (Kolloid-Zeitschrift, **42**, p. 268—272).

—»— und H. PALLMANN **1929** — Über Wasserstoff- und Hydroxylschwarmionen um suspendierte Teilchen und dispergierte Ultramikronen. Eine Beitrag zur Methodik der Wasserstoffionenmessung und zur Bestimmung der Wasserstoff- und Hydroxylionenverteilung in dispersen Systemen (Verhandl. d. zweiten Kommission u. d. Alkali-Subkommission d. Intern. Bodenk. Gesellschaft, B, p. 92—144). Budapest.

WRIGHT, C. H. **1928** — The specific conductivities of soil extracts (J. Agr. Sci., **18**, p. 186—193).

Maan happamuudesta
erikoisesti maauutteiden elektrolytipitoisuutta silmälläpitäen.

Suomenkielinen selostus.

Tutkimus käsittelee pääasiassa n. s. »maan pH:n» riippuvaisuutta maan kanssa kosketuksessa olevan liuoksen elektrolytipitoisuudesta. Tämän ohella käsitellään erinäisten ulkonaisten tekijöiden vaikutusta maanäytteiden happamuuteen ja elektrolytipitoisuuteen. Kun tutkimuksessa käytetyt maanäytteet paria poikkeusta lukuunottamatta olivat kaikki happamia, voidaan niiden antamista tuloksista tehdä johtopäätöksiä toistaiseksi vain happamien maiden suhteen.

On yleisesti tunnettua, että happaman maan neutralisuolaliuosuutteen pH on alempi kuin sen vesiuutteen pH eli että neutralisuolalisäys alentaa »maan pH:ta». Mistä tekijöistä tämän pH:n alenemisen suuruus riippuu, siihen kysymykseen eivät tähänastiset harvalukuiset kirjallisuudessa esitetyt tätä koskevat tutkimukset vielä anna tyydyttävää vastausta. Ne osoittavat pääasiassa vain sen, että samanlainen suolalisäys voi eri maiden uutteissa saada aikaan hyvinkin erilaisen pH:n alenemisen ja että eri suolat vaikuttavat samallakin maalla eri suuressa määrin pH:ta alentavasti.

Selostettavina olevat tutkimukset osoittavat, että neutralisuolalisäyksen pH:ta alentavan vaikutuksen suuruus riippuu, paitsi suolan laadusta, ensisijassa siitä, kuinka paljon kysymyksessäolevan maauutteen elektrolytikonsentratio suolalisäyksestä suhteellisesti kasvaa. (Maan vesiuutteiden elektrolytikonsentratio laskettiin näissä tutkimuksissa kyseellisten uutteiden sähkönjohtokyvystä. Vetyionikonsentratiomääräykset suoritettiin elektrometrisesti kinhydronimenetelmää käyttämällä.)

Jos maan vesilietokseen (= suspensioon) lisätään $CaCl_2$ niin paljon, että liuoksen elektrolytikonsentratio kasvaa x-kertaiseksi, kasvaa sen $[H^{\cdot}]$ lähes $\sqrt{x}$-kertaiseksi. Jos tulokset, jotka saadaan käytettäessä maan lietostusnesteenä vettä ja eri väkeviä $CaCl_2$-liuoksia, esitetään graafisesti siten, että ordinatana on lietoksen pH ja abskissana sen elektrolytikonsentration logaritmi, saadaan käyriä, jotka ovat lähes suoraviivaisia ja keskenään yhdensuuntaisia. Niitä esittää yhtälö

$$pH = pH_0 - a \cdot \log x,$$

missä x merkitsee liuoksen elektrolytikonsentratiota millinormalisuutena, pH_0 merkitsee lietoksen pH-arvoa sen elektrolytipitoisuuden ollessa 1-millinormalinen, ja a on konstantti, jonka arvo on lähes 0.5. Jos a on tasan 0.5, voidaan yhtälö kirjoittaa muotoon

$$pH = pH_0 - \log \sqrt{x}$$

ja tästä saadaan:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{x} \cdot [H^{\cdot}]_0.$$

Tästä säännöstä tekevät poikkeuksen ainoastaan eräät erittäin elektrolytirikkaat ja eräät erittäin vahvasti happamat maat, joilla $[H^{\cdot}]$:n kasvaminen pie-

nien $CaCl_2$-lisäysten vaikutuksesta on suurempi, sekä erikoisen puskuriköyhät maat, joilla [$H^•$]:n kasvaminen varsinkin suurempien $CaCl_2$-lisäysten vaikutuksesta on vähäisempi kuin normalisissa tapauksissa.

Edelläesitetty pitää paikkansa paitsi tavallisiin maihin nähden myös Ca- ja Mg-maihin nähden, s. o. maihin, joita tavalla tai toisella on käsitelty niin, että ne eivät sisällä muita vaihtumiskykyisiä kationeja kuin $H^•$- ja $Ca^{••}$- resp. $H^•$- ja $Mg^{••}$-ioneja. K- ja Na-mailla sitävastoin on $CaCl_2$- (ja $MgCl_2$-) lisäyksen aiheuttama pH:n aleneminen paljoa suurempi kuin edellämainituilla mailla. Tämä on luonnollinen seuraus siitä tosiasiasta, että alkalihydroksidit kohottavat »maan pH:n» korkeammalle kuin ekvivalenttiset määrät maa-alkalihydroksideja.

Alkalikloridilisäys alentaa maalietoksen pH:ta vähemmän kuin ekvivalenttinen $CaCl_2$-lisäys, alkalisulfatilisäys vähemmän kuin ekvivalenttinen alkalikloridilisäys.

Kahden tai useamman neutralisuolan seos alentaa maalietoksen pH:ta enemmän kuin mikään tämän seoksen komponenteista yksinään.

Se ero »maan pH:n» arvossa, joka saadaan käytettäessä lietosta valmistettaessa erilaista suhdetta maa- ja vesimäärän välillä, johtuu siitä, että suurempaa maamäärää käytettäessä liuoksen elektrolytikonsentratio on suurempi. (Jos ahdasta sekoitussuhdetta — s. o. paljo maata veteen verrattuna — käytettäessä elektrodin ja kiinteiden maahiukkasten kontakti pH-määräyksessä tulee läheisemmäksi kuin väljempää sekoitussuhdetta käytettäessä, kuten helposti sattuu, voi ero saatujen pH-arvojen välillä osaksi johtua tästäkin.)

Kun maalietoksen pH edelläesitetyllä tavalla riippuu liuoksen elektrolytipitoisuudesta, ei pelkkä »maan pH:n» arvo vielä anna täysin selvää käsitystä maan happamuudesta, ellei samalla ilmoiteta, millaista elektrolytipitoisuutta kyseellinen pH-arvo vastaa. Jotta voisi tietää tämän elektrolytipitoisuuden, täytyy se joko määrätä — esim. mittaamalla liuoksen sähkönjohtokyky — tai käyttää uutosnesteenä niin väkevää suolaliuosta, että maasta itsestään liukenevien suolojen vaikutus voidaan jättää huomioonottamatta. Tähän tarkoitukseen on yleisimmin suositeltu käytettäväksi KCl-liuosta, vieläpä useimmiten niin väkevää kuin 1-normalista. Kun tarkastetaan niitä muutoksia, joita suolalisäys yleensä ja KCl-lisäys erityisesti saa maassa aikaan, huomataan, ettei 1-norm. KCl-liuos suinkaan ole paras mahdollinen uutosneste maan happamuutta tutkittaessa.

Kysymys siitä, miten edellä puheena ollut neutralisuolalisäyksen vaikutus maalietoksen pH-arvoon on selitettävä, on koko maanhappamuusproblemin ydinkysymys ja samalla kysymys, jossa käsitykset jyrkimmin ovat poikenneet toisistaan. Nykyjään voitaneen jo katsoa lopullisesti vääräksi osoitetuksi se vielä äskettäin laajalle levinnyt käsitys, että neutralisuolalisäyksen maalietoksen pH:ta alentava vaikutus johtuu $Al^{•••}$-ionien liuokseentulemisesta. Yhtenä todisteena tämän käsityksen paikkansapitämättömyydestä voidaan pitää sitä selostettavana olevassa tutkimuksessakin osoitettua tosiasiaa, että $Al^{•••}$-ionien tuleminen liuokseen, kun happaman mineralimaan vesilietokseen lisätään neutralisuolaa, tapahtuu h i t a a m m i n kuin $H^•$-ionien tuleminen liuokseen. Nämä $H^•$-ionit eivät siis ole tulleet sekundärisesti vedestä vaan primärisesti maasta. Minkä voiman vaikutuksesta ne ovat olleet maassa sidottuina, siitä on vielä olemassa eri mieliä eikä liene vielä voitu kokeellisesti ratkaista, mikä käsitys on oikea. Eniten kokeellisia tosiasioita tukenaan lienee sillä käsityksellä, että kyseelliset $H^•$-ionit ovat kotoisin maassa olevista vaikea-

liukoisista hapoista. Tämä käsitys näyttää viime vuosina saaneen yhä enemmän kannatusta johtavien maanviljelyskemistien taholta. Selostettavana olevassa tutkimuksessa osoitetaan, että kehittämällä johdonmukaisesti tätä vaikealiukoisten happojen periaatetta ja sovelluttamalla näihin happoihin eräitä yleisesti tunnettuja lakeja sekä ottamalla huomioon eräitä fysikalisen kemian viimeaikaisia saavutuksia tullaan teoriaan, joka pystyy erittäin hyvin selittämään ei ainoastaan kaikki edellä esitetyt neutralisuolojen vaikutukset vaan myös monia muita ilmiöitä, joita maatutkimuksissa on esiintynyt. Tämä teoria on lyhyesti esitettynä seuraava:

Maa sisältää veteen liukenemattomia (tai ainakin hyvin vaikealiukoisia) happoja, asidoideja, sekä niiden suoloja, saloideja. Näiden aineiden vaikealiukoisuus johtuu niiden anionien vaikealiukoisuudesta. Kun nämä anionit eivät pääse irtaantumaan asidoidi-saloidi-hiukkasista, eivät myöskään vastaavat kationit, $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ jne, vaikka ne ovatkin helppoliukoisia, elektrostatisista syistä pääse poistumaan näiden hiukkasten lähimmästä ympäristöstä muuten kuin siten, että ekvivalenttinen määrä muita kationeja tulee liuoksesta niiden sijaan. Liuoksen ja asidoidi-saloidi-hiukkasten pintojen välillä tapahtuu alinomaa tällaista kationien vaihtumista. Tämä johtaa dynamiseen tasapainoon eri ionien aktivisuuksien välillä toiselta puolen liuoksessa, toiselta puolen asidoidihiukkasten pinnoilla, jossa tasapainossa massavaikutuksen lain mukaan, mikäli sitä voidaan näihin tapauksiin sovelluttaa, vallitsee seuraava suhde:

$$\frac{[H^{\cdot}]_1}{[H^{\cdot}]_2} = \frac{[K^{\cdot}]_1}{[K^{\cdot}]_2} = \frac{[Na^{\cdot}]_1}{[Na^{\cdot}]_2} = \frac{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_1}}{\sqrt{[Ca^{\cdot\cdot}]_2}} = \frac{\sqrt{[Mg^{\cdot\cdot}]_1}}{\sqrt{[Mg^{\cdot\cdot}]_2}},$$

kun indeksillä 1 varustetut sulkulausekkeet merkitsevät asianomaisen ionin aktivisuutta (= liukenemispainetta) maahiukkasten pinnoilla ja indeksillä 2 varustetut sulkulausekkeet aktivisuutta liuoksessa. Tämä tasapaino eroaa tunnetusta DONNANin tasapainosta ainoastaan siinä, että syynä kationien epätasaiseen jakautumiseen ei ole mikään jotakin läsnäolevaa anionilajia läpäisemätön väliseinä vaan asidoidianionien liukenemattomuus.

$H^{\cdot}$-ionien liukenemispaine (eli liukenemisaktivisuus) maahiukkasten pinnoissa eli maahiukkasten happamuus riippuu ensisijassa vahvimpien vapaina olevien asidoidien vahvuudesta sekä niiden molekylien ja anionien aktivisuuksien suhteesta. Neutralisuolan lisääminen maalietokseen pienentää yleensä maahiukkasten happamuutta, sillä yllämainitun tasapainon palauttamiseksi täytyy $H^{\cdot}$-ioneja siirtyä maahiukkasista liuokseen. Alkalisuolojen neutralisoiva vaikutus on huomattavasti suurempi kuin vastaavien Ca-suolojen, sillä alkalikationit muodostavat asidoidianionien kanssa vahvemmin dissosioituvia saloideja kuin $Ca^{\cdot\cdot}$-ionit, joten edellisessä tapauksessa asidoidianionien aktivisuus tulee suuremmaksi ja siis $H^{\cdot}$-ionien aktivisuus (=liukenemispaine) pienemmäksi kuin jälkimmäisessä tapauksessa. Tästä saa selityksensä myös se tosiasia, että alkalihydroksidit kohottavat »maan pH:n» korkeammalle kuin ekvivalenttiset määrät maa-alkalihydroksideja.

Kun tavalliset maat ovat yleensä vahvasti puskuroituja $[H^{\cdot}]_1$:n ja $[Ca^{\cdot\cdot}]_1$:n suhteen, on yllä esitetyn yhtälön mukaan odotettavissa, että maauutteen $[Ca^{\cdot\cdot}]_2$:n kasvaessa x-kertaiseksi sen $[H^{\cdot}]_2$ kasvaa $\sqrt{x}$-kertaiseksi, kuten selostettavina olevissa tutkimuksissa olikin asianlaita.

Se että KCl- (resp. NaCl-) lisäys alentaa tavallisen, runsaasti vaihtumiskykyistä Ca sisältävän maan lietoksen pH:ta vähemmän kuin yhtä suuri $CaCl_2$-lisäys, johtuu osaksi siitä, että alkalikloridilisäys, kuten edellä huomautettiin,

pienentää $[H^{\cdot}]_1$:ta enemmän kuin yhtä suuri $CaCl_2$-lisäys, ja osaksi myös siitä, että KCl-lisäys suurentaa $[K^{\cdot}]_1$:ta (ja NaCl-lisäys $[Na^{\cdot}]_1$:ta) suhteellisesti paljo enemmän kuin mitä $CaCl_2$-lisäys suurentaa $[Ca^{\cdot\cdot}]_1$:ta. Jos maa sisältää »adsorptivisesti pidätettynä» kationeista ainoastaan $K^{\cdot}$- ja $H^{\cdot}$-ioneja, alentaa KCl-lisäys, kuten teoria edellyttääkin, »maan pH:ta» huomattavasti enemmän kuin tavallisella maalla. Samoin on NaCl-lisäyksen laita Na-maan suhteen.

Kun 1-norm. KCl-liuos vaikuttaa maa-asidoideihin melkoisessa määrin neutralisoivasti, ei KCl-liuoksella saadun maalietoksen pH-arvo riipu yksinomaan maan happamuudesta vaan myös sen puskurivoimasta. Sitävastoin pitäisi laimeaa (esim. 0.01-n.) $CaCl_2$-liuosta käyttämällä saatujen pH-arvojen hyvin kuvastaa maan happamuutta.

Niin kauan kun ei voida suoranaisesti mitata kationien liukenemispainetta maahiukkasten pinnoissa, ei edellä esitetyn kationienjakautumishypotesin paikkansapitäväisyyttä voida kokeellisesti todistaa. Toistaiseksi ei kuitenkaan liene esitetty mitään tosiasioita, jotka olisivat ilmeisessä ristiriidassa tämän hypotesin kanssa.

Maauutteiden elektrolytipitoisuuden suhteen tehtiin seuraavat havainnot:

Vissistä maamäärästä liukeneva elektrolytimäärä on sitä suurempi, mitä suuremmalla vesimäärällä maata on uutettu. Erittäin elektrolytirikkailla mailla on tämä ero kuitenkin verrattain pieni. Se elektrolytimäärä ($= y$), joka liukenee maasta vissiin vesimäärään, riippuu käytetystä maamäärästä ($= x$) suunnilleen yhtälön

$$y = a \cdot x^{\log k} = a \cdot x^{k_1}$$

osoittamalla tavalla, missä a merkitsee 1 paino-osasta maata liukenevaa elektrolytimäärää ja k on konstantti, joka ilmaisee, kuinkamonikertaiseksi liuennut elektrolytimäärä kasvaa, kun x kasvaa 10-kertaiseksi. k on siis aina pienempi kuin 10, mutta lähenee sitä sangen lähelle elektrolytirikkaimmilla mailla.

Neutralisuolalisäys maalietokseen suurentaa sen (sähkönjohtokyvystä laskettua) elektrolytipitoisuutta määrällä, joka on aina pienempi kuin lisätty suolamäärä. Happolisäyksen laita on samoin. Näiden ilmiöiden selittämiseksi esitettiin seuraava hypotesi:

Maassa on paitsi negativisia kolloideja, asidoideja ja niiden suoloja, myös, vaikka vähemmässä määrin, positivisia kolloideja, n. s. basoideja ja niiden suoloja. Näiden viimeksimainittujen ja liuoksen välillä tapahtuu aina anionien vaihtumista, jos liuoksessa jonkun anionin konsentratio muuttuu. Kun hapon tai suolan lisääminen maalietokseen suurentaa siinä tämän lisätyn elektrolytin anionien konsentratiota ja pienentää OH'-ionien konsentratiota, täytyy tasapainon palauttamiseksi osan näistä lisätyistä anioneista »absorboitua» basoidihiukkasten pinnoille ja ajaa sieltä liuokseen m. m. OH'-ioneja. Kun nämä yhtyvät $H^{\cdot}$-ionien kanssa vedeksi, tulee siis liuoksen elektrolytipitoisuus olemaan pienempi kuin mitä se olisi ilman tätä anionien vaihtumista. Se että K_2SO_4:a käytettäessä liuoksen ionipitoisuuden pieneneminen on selvästi suurempi kuin KCl:a käytettäessä, on helposti ymmärrettävissä, kun tiedetään, että SO_4''-ionit ovat paremmin absorboituvia kuin Cl'-ionit.

Se että emäslisäys suurentaa maauutteen sähkönjohtokykyä huolimatta siitä, että tällöin $H^{\cdot}$-ionien sijaan liuokseen tulee hitaammin liikkuvia kationeja, voidaan myös selittää edellisen hypotesin nojalla. Kun emäslisäys suurentaa liuoksen $[OH']$:ta, täytyy tasapainon palauttamiseksi myös muiden anionien konsentration kasvaa, mikä tapahtuu siten, että OH'-ionit ajavat

niitä maahiukkasten pinnoilta liuokseen, ja näitä anioneja vastaava määrä kationeja jää myös liuokseen. (Osaksi voi maalietoksen sähkönjohtokyvyn kasvaminen johtua myös emäslisäyksen peptisoivasta vaikutuksesta maakolloideihin.)

Asidoiditeoria antaa selityksen myös sille havainnolle, että käytettäessä »maan pH:n» määräämiseen s a m e a a uutetta, maalietosta, voidaan saada arvoja, jotka enemmän tai vähemmän poikkeavat k i r k a s t a maauutetta käytettäessä saaduista arvoista. Asidoiditeorian mukaan ei maalietoksen [H˙] ole joka kohdassa yhtä suuri, vaan on se asidoidihiukkasten lähimmässä ympäristössä suurempi kuin muualla liuoksessa. Jos pH-määräyksessä käytetään maalietosta, joutuu se osa elektrodin pintaa, joka tulee kontaktiin asidoidihiukkasten kanssa, tosiasiallisesti olemaan suuremmassa [H˙]:ssa kuin mikä varsinaisessa liuoksessa on ja tästä seuraa, että tulokseksi saadaan alempi pH kuin kirkasta uutetta käytettäessä.

Edellä esitetystä käy ilmi, että »maan pH:lle» voidaan saada toisistaan sangen suurestikin poikkeavia arvoja sen mukaan, miten määräys suoritetaan. Jos siis tahdotaan verrata toisiinsa eri maiden pH-arvoja tai saman maan pH-arvoja eri aikoina tai tutkia erilaisten toimenpiteiden vaikutusta niihin, on ensimmäinen ehto se, että määräyksissä aina käytetään samaa menettelytapaa. Mutta tämäkään ei yksinään riitä, jos tahdotaan verrata toisiinsa eri maiden h a p p a m u u t t a tai tutkia erilaisten toimenpiteiden vaikutusta yksityisen maan tai maanäytteen h a p p a m u u t e e n, vaan tällöin on otettava huomioon myös tutkittujen lietosten tai uutteiden elektrolytipitoisuus ja siinä mahdollisesti tapahtuneet muutokset.

Tutkimukset, joiden tarkoituksena oli selvittää eräiden ulkonaisten tekijäin vaikutusta maanäytteiden happamuuteen, antoivat seuraavia tuloksia:

1) Maanäytteiden i l m a k u i v i n a s ä i l y t t ä m i n e n ei yleensä sanottavasti vaikuttanut niiden happamuuteen eikä niiden helppoliukoisten elektrolytien pitoisuuteen. Ne harvat poikkeustapaukset, joita tästä säännöstä esiintyi — säilyttäminen oli niissä suurentanut näytteen happamuutta —, osoittavat kuitenkin, että mahdollisuuksia tällaisiin muutoksiin on olemassa.

2) Maanäytteiden k u i v a t t a m i n e n vaikutti toisissa tapauksissa pH:ta alentavasti, toisissa taas sitä kohottavasti. Muutokset olivat useimmiten sangen vähäisiä, aniharvoin suurempia kuin 0.2.

3) Elektrolytipitoisuuteen vaikutti kuivattaminen myös toisinaan suurentavasti, toisinaan pienentävästi, useimmiten niin, että niissä tapauksissa, joissa pH oli alentunut, elektrolytipitoisuus oli kasvanut ja päinvastoin, joten pH_0 oli muuttunut useimmiten vielä vähemmän kuin pH.

4) Jos tuore näyte sisältää runsaasti ferro-muodossa olevaa rautaa tai muita voimakkaasti pelkistäviä aineita, saattaa ero tuoreesta ja kuivasta näytteestä saatujen pH-arvojen välillä olla melkoinen, mutta tämä johtuu suureksi osaksi siitä, että tuoreesta näytteestä saatu pH-arvo on virheellinen, tarkemmin sanottuna liian korkea.

5) Ilmakuivien mineralimaanäytteiden kolmituntinen k u u m e n t a m i n e n 100—110° C temperaturiin vaikutti yleensä melkoisesti elektrolytipitoisuutta kohottavasti ja pH:ta alentavasti. Suomailla olivat muutokset vähäisempiä.

6) Maanäytteiden s ä i l y t t ä m i n e n e r i k o s t e u s a s t e i l l a ($^1/_3$, $^2/_3$ ja $^3/_3$ täydestä vesikapasitetista) eri pitkiä aikoja (1—4 kk.) vaikutti

niiden elektrolytipitoisuuteen ja pH-arvoon suurin piirtein seuraavasti: Vedellä kyllästetyssä maassa elektrolytipitoisuus säilytysaikana yleensä hiukan pieneni ja pH nousi. Keskikosteudella ($\frac{2}{3}$ vesikapasitetista) säilytetyssä maassa elektrolytipitoisuus kasvoi melkoisesti ja pH aleni. Pienimmällä vesipitoisuudella säilytetyssä maassa olivat muutokset samansuuntaisia mutta pienempiä kuin keskikosteassa maassa.

7) Jos maa on köyhä helppoliukoisista elektrolyteistä, vaikuttavat happo- ja suolalisäykset sen pH-arvoon paljon enemmän kuin jos se on elektrolyteistä rikas. Tämä on otettava huomioon esim. tutkittaessa maan puskurivoimaa erikoisesti happolisäyksiä vastaan.

8) Myöskin tutkittaessa väkilannoituksen vaikutusta maan happamuuteen on otettava huomioon, ettei »maan pH:ssa» tapahtuneista muutoksista vielä voi päättää, onko m a a n h a p p a m u u s muuttunut ja minkä verran. Vaikka esim. runsas superfosfatilannoitus (esim. 1 000 kg/ha) vaikuttaakin selvästi pH:ta alentavasti elektrolytiköyhällä maalla, ei se kuitenkaan, jollei maa samalla ole erikoisen köyhä puskuriaineista, vaikuta sen happamuuteen niin paljon, että sitä voisi osoittaa. T. s. superfosfatilisäyksen aiheuttama pH:n aleneminen on kahden desimalin tarkkuudella yhtä suuri kuin sellaisen $CaCl_2$-lisäyksen aiheuttama pH:n aleneminen, joka suurentaa maauutteen sähkönjohtokykyä yhtä paljo kuin superfosfatilisäys. Jos maalietos tehdään alunperin $CaCl_2$:n suhteen esim. 0.1-normaliseksi, ei tavallista lannoitusta vastaava superfosfatilisäys enää muuta sen pH:ta.

Kun maata käsitellään Ca-asetatiliuoksella, kuten »hydrolytistä happamuutta» määrättäessä tehdään, voidaan tällöin vapautuvasta etikkahappomäärästä, joka on helposti titraamalla määrättävissä, laskea, kuinka paljon $H^{\cdot}$-ioneja maa-asidoideista on poistunut eli kuinka suurella määrällä maa on tullut kalkituksi. Lisäksi saadaan tietää likimäärin, kuinka suuri on liuoksen $[Ca^{\cdot\cdot}]$. Mutta titraustuloksesta saadaan tietää vielä muutakin, nimittäin liuoksen pH. Tässä on näet kysymyksessä tavallinen asetati-etikkahapposeos, jonka pH voidaan melko tarkasti laskea yhtälöstä

$$pH = 4.74 - \log \frac{[\text{asetati}]}{[\text{etikkahappo}]} - \alpha,$$

jossa α:n arvo riippuu pääasiassa liuoksen $[Ca^{\cdot\cdot}]$:sta. Tällä yksinkertaisella titrauksella saadaan siis määrätyksi yksi maan titrauskäyrän piste. Kun toisia pisteitä saadaan määrätyksi samalla tavalla, käyttämällä vain erilaista suhdetta maamäärän ja asetatimäärän välillä, voidaan maan titrauskäyrä tämän asetatimenetelmän avulla piirtää miten monen pisteen tarkkuudella tahansa.

Käyttämällä maan uuttamiseen sopivaa Ca-asetatin ja etikkahapon seosta voidaan titrimetrisesti määrätä myös kalkitusta $\pm$ 0 vastaava titrauskäyrän piste, toisin sanoen »maan pH».

BERICHTIGUNGEN

Seite 14, Zeile 12 statt H.-Ionen lies: H˙-Ionen
Seite 35, Zeile 13 statt ARHENIUS lies: ARRHENIUS
Seite 35, Zeile 21 statt [H.] lies: [H˙]
Seite 53, Zeile 16 von unten statt dass lies: das
Seite 89, Zeile 8 nach der Tabelle statt Anfbewahren lies: Aufbewahren
Seite 100, Zeilen 2 u. 1 von unten statt Elekt-rolytgehalt lies: Elek-trolytgehalt
Seite 105, unter der Abbildung statt $A'Cl_3$ (resp. A) lies: $AlCl_3$.
Seite 106, Zeilen 3 u. 4. statt Dissoziationskonstate lies: Dissoziationskonstante
Seite 123, Zeile 11 von unten statt Azidode lies: Azidoide
Seite 165, Zeile 19 statt $\log \frac{100 - 0.8\, y_1}{0.8\, y_1}$ lies: $\log \frac{1000 - 0.8\, y_1}{0.8\, y_1}$
Seite 186, Zeile 7 von unten statt gute Stelle» lies: »gute Stelle»
Seite 187, Zeile 2 von unten statt einen lies: einem
Seite 207, Zeile 22 statt 7 lies: **1917,** N:o 7—8
Seite 207, Zeile 7 von unten statt Eine lies: Ein

Die Gleichung: $y = a \cdot k^{\log x}$ (s. S. 44 u. 179) kann natürlich auch geschrieben werden: $y = a \cdot x^{\log k} = a \cdot x^{k_1}$. Der Wert von k_1 betrug in den 51 untersuchten Fällen durchschnittlich 0.804 und bei den 12 elektrolytreichsten Böden durchschnittlich 0.952.
